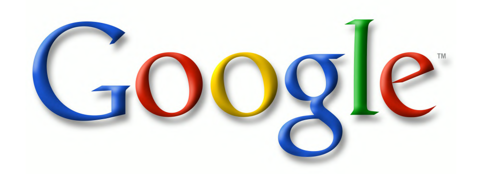
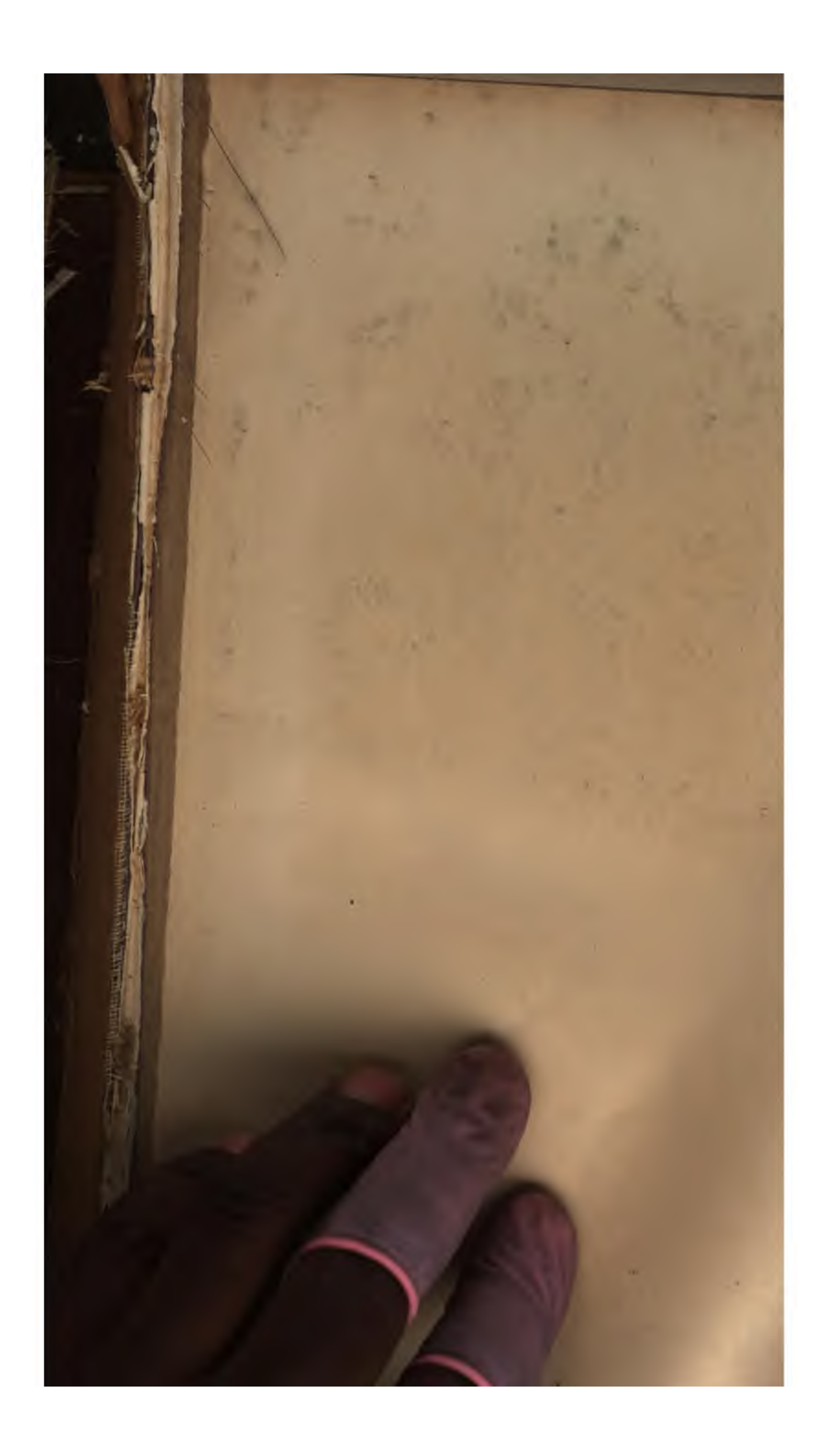



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06639627 0





# HANDBUCH

DER

# ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Dr. E. BAUR-Berlin, Dr. W. BÖTTGER-Leipzig, Dr. H. BRUNSWIG-Neu-Babelsberg, Prof. Dr. E. COHEN-Utrecht, Prof. Dr. C. DOELTER-Graz, Prof. Dr. F. DOLEZALEK-Göttingen, Dr. ALEX. FINDLAY-Birmingham, Prof. Dr. F. FOERSTER-Dresden, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-Kristiania, Prof. Dr. F. HABER-Karlsruhe, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-Jena, Prof. Dr. L. HOLBORN-Charlottenburg, Regierungsrat A. v. IHERING-Berlin, Dr. K. KNÖPFFER-Schlüsselburg, Dr. TH. KOERNER-Freiberg, Prof. Dr. J. P. KUENEN-Dundee, Dr. W. LENZ-Berlin, Prof. Dr. C. und Dr. FR. LINDE-München, Prof. Dr. R. LORENZ-Zürich, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-Berlin, Prof. Dr. V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. K. SCHAUM-Marburg.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. GEORG BREDIG

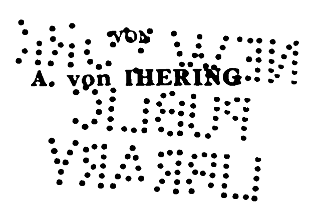
A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

Band III:

## MASCHINENKUNDE FÜR CHEMIKER

VON

A. von IHERING



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1906

6.9

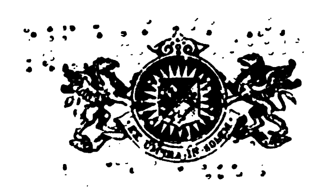
# MASCHINENKUNDE FÜR CHEMIKER

EIN LEHR- UND HANDBUCH
FÜR STUDIERENDE UND PRAKTIKER

VON

**ALBRECHT VON IHERING**
KAISERL. REGIERUNGSRAT
MITGLIED DES KAISERL. PATENTAMTES
DOZENT AN DER KÖNIGL. FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

MIT 352 ABBILDUNGEN UND 7 TAFELN



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1906

# Vorwort.

Der Aufforderung des Herrn Herausgebers zur Mitarbeit an dem „Handbuch der angewandten physikalischen Chemie“ durch Übernahme eines Abschnittes über die Maschinenkunde, soweit sie für die chemische Industrie in Frage kommt und von Interesse ist, war ich mit um so größerer Bereitwilligkeit nachgekommen, als mir dadurch die Möglichkeit geboten wurde, mir für meine Vorlesungen über Maschinenkunde für Chemiker an der hiesigen Universität einen Leitfaden zu schaffen, welcher es mir ermöglicht, in Zukunft viel eingehender, als es bisher bei der Kürze der zu Gebote stehenden Zeit möglich war, die außerordentlich umfangreiche Materie zu behandeln. Namentlich konnte ich hierdurch für die Behandlung der, zur Berechnung der Leistungen der Motoren und Arbeitsmaschinen absolut erforderlichen, theoretischen Grundlagen mehr Zeit gewinnen.

Ich war mir der großen Schwierigkeit meiner Aufgabe wohl bewußt, da ich mich zunächst hüten mußte, zu sehr in das Gebiet der theoretischen Maschinenlehre einzudringen, weil hierfür weder das Verständnis und das Interesse noch die erforderlichen Grundlagen der technischen Mechanik vorausgesetzt werden konnten.

Andererseits aber durfte ich auch nur die wichtigsten, sozusagen typischen Konstruktionen aus der außerordentlich großen Zahl der verschiedenartigsten Ausführungen, so z. B. bei den Dampfkesseln, den Dampfmaschinen, den Steuerungen, den Gasmotoren, den Zentrifugen, den Transportvorrichtungen, den Zerkleinerungsmaschinen, den Kondensatoren usw., auswählen, um nicht den mir zur Verfügung stehenden Raum zu sehr zu überschreiten.

Mein Bestreben war, von den hauptsächlichsten in der chemischen Großindustrie zur Anwendung gekommenen maschinellen Einrichtungen und Apparaten je in einigen Beispielen ein Bild zu geben, ihre Konstruktion und Wirkungsweise in kurzen Zügen verständlich zu machen und so sowohl dem Studierenden, welcher in die chemische Großindustrie eintritt oder später eintreten will, einen Leitfaden zu geben, an der Hand dessen er sich zunächst orientieren kann, als auch dem bereits in der Praxis stehenden Chemiker bei den zahlreichen Fragen des Betriebes ein, wenn auch kaum für alle Fälle ausreichender, Ratgeber zu sein.

Für eingehendere Informationen, als es im Rahmen des vorliegenden Buches möglich war, habe ich ein möglichst reichhaltiges Literaturverzeichnis im Anhange angefügt und auch im Text vielfach auf einschlägige Literatur hingewiesen.

Es war ferner mein Grundsatz, nur solche Maschinen und Apparate zur Behandlung zuzulassen, welche sich bereits in der Praxis gut bewährt haben, wofür neben anderem allein schon das Ansehen der ausführenden Firmen in der Industrie eine vollkommene Bürgschaft boten.

Den in Frage kommenden Firmen, welche mich in liebenswürdigster Weise in meiner Arbeit unterstützt haben, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Indem ich somit das Buch der Öffentlichkeit übergebe, bitte ich um eine nachsichtige Beurteilung, da bei einer derartigen Fülle des Stoffes, wie er sich zur Behandlung darbot, vielleicht manchen Anforderungen nicht genügend entsprochen sein könnte, und bitte zugleich, mich für eine etwaige weitere Auflage durch Mitteilungen und Anregungen aus der Praxis heraus freundlichst zu unterstützen, wofür ich außerordentlich dankbar sein würde.

Zehlendorf (Wannseebahn), 8. März 1906.

**Albrecht von Ihering.**

# Inhaltsübersicht.

III. Teil.

# Einleitung.

Es ist eine fast auf allen Gebieten des menschlichen Wissens und Könnens beobachtete Tatsache, daß, je höher die Stufe der Vollkommenheit liegt, auf welche ein bestimmtes Wissensgebiet gelangt ist, desto größer die Schwierigkeit wird, das gesamte Gebiet zu übersehen und zu beherrschen.

Dies gilt in gleicher Weise von der Wissenschaft, wie von der Kunst und anderen Gebieten menschlichen Schaffens und geistiger Tätigkeit. Man kann sich von dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft aus kaum in die Zeit versetzen, in welcher einzelne hervorragende Männer nicht allein fast alle Gebiete der Wissenschaften umfaßten, sondern auch auf den verschiedensten Zweigen derselben bahnbrechend tätig waren und grundlegende Forschungen gemacht haben.

Zur Charakteristik jener Zeit genügt es, auf drei hervorragende Geister hinzuweisen, welche mit zu den bahnbrechenden Forschern der Naturwissenschaften und der Philosophie gehören. Es sind dies: Baco v. Verulam, Newton und Leibniz.

Es ist bekannt, daß Baco v. Verulam nicht allein ein hervorragender Staatsmann war, sondern auch als Gelehrter sich auf fast allen Gebieten der Wissenschaft betätigt und mehr oder weniger bahnbrechend gewirkt hat. Er war Astronom, Naturhistoriker, Physiker, Mediziner, Rechtsphilosoph, Historiker und Ethiker.

Sein großer Geistesnachfolger Newton war fast ebenso vielseitig und hat in fast allen Gebieten der heutigen Naturwissenschaften Hervorragendes geleistet, war jedoch außerdem Philosoph und Politiker, und befaßte sich sogar am Ende seines Lebens mit theologischen Studien.

Dieselbe Vielseitigkeit besaß sein Zeitgenosse Leibniz, von welchem bekanntlich nicht nur die hervorragendsten mathematischen, physikalischen und philosophischen Schriften stammen, welcher vielmehr auch als Historiker und Jurist wissenschaftlich tätig war und sogar im Jahre 1694 eine theologische Schrift verfaßt hat.

Es ist jene Zeit, welche Goethe so treffend in der Einleitung zum „Faust" charakterisiert mit den Worten: „Habe nun, ach, Philosophie, Juristerei und Medizin und leider auch Theologie durchaus studiert mit heißem Bemüh'n." Wir sehen im Faust noch den Beherrscher des Wissens sämtlicher vier Fakultäten repräsentiert. In ähnlichem Sinne läßt Goethe den Wagner ausrufen: „Zwar weiß ich viel, doch möcht' ich alles wissen."

Vergleicht man mit jenen auserlesenen Geistesheroën und ihrem Zeitalter die moderne Wissenschaft, so zeigt sich die scheinbar entgegengesetzte Erscheinung der bis ins kleinste durchgeführten Spezialisierung, eine Durchführung des Prinzips der Teilung der Arbeit auch auf diesem Gebiete menschlicher Intelligenz, welche fast zu dem Schlusse berechtigen könnte, daß von einer

Wissenschaft kaum noch die Rede sein könnte, daß vielmehr ein ganz grenztes **Fachstudium** einer vielseitigen, wissenschaftlichen Bildung Platz hätte. Eine Bestätigung dieser Erscheinung scheint allein schon ein I die außerordentliche Spezialisierung in der **Medizin** zu geben.

Daß dem nicht so ist, bedarf keines Wortes, dennoch aber ist e daß bei der enormen Vielseitigkeit und rapiden Entwickelung aller Wisse ein noch so hervorragender Geist nicht mehr fähig ist, den vielen Ric welche von einem Zentralpunkte ausgehen, zu folgen, vielmehr, um a bestimmten Gebiete Tüchtiges und Hervorragendes zu leisten, ein Spe zum Gegenstand seiner Forschungen macht und machen muß. Falsch jedoch, zu behaupten, daß ein solches Spezialgebiet menschlicher Erken folgreich und segensreich gefördert werden könne, ohne daß nicht auch **benachbarten** Richtungen, auf die **verwandten** Wissenschaften, welche bestimmtes Gebiet **Hilfswissenschaften** sind, Rücksicht genommen we sich der Forscher nicht auch ihrer Hilfe zur Erreichung seiner Ziele gedehntem Maße bedienen müsse.

Eines der auffallendsten Beispiele in dieser Hinsicht bietet die **matik**, welche zwar als Wissenschaft an sich völlig selbständig und abges ist, aber doch für eine größere Reihe der Natur- und technischen Wissen als Hilfswissenschaft dient, ohne welche aber auch ein Verständnis o Fortschritt in ihnen fast unmöglich ist, so in der Physik, Astronomie, Min Mechanik, Thermodynamik, Maschinenkunde und, last not least, in der

Eines der glänzendsten Beispiele für die Wahrheit der letzteren Beh bietet uns einer der großen Gelehrten, wenn nicht der größte Geleh 19. Jahrhunderts, HERMANN HELMHOLTZ.

Es ist bekannt, daß HELMHOLTZ sich für seine Untersuchungen Mechanik über die Lehre von „der Erhaltung der Kraft", in der Optik, und anderen Gebieten der Physik in ausgedehntem Maße der Mathem dient hat, und daß wohl selten ein Physiker von so umfassendem Wissen ein derartig bedeutender Mathematiker gewesen ist, wie HELMHOLTZ. Abe durch die außerordentliche Beherrschung dieser Hilfswissenschaft war er in die bahnbrechenden und klassischen Untersuchungen in seinem Wissen anzustellen.

Auch für die **Chemie** gilt das Obengesagte, indem auch sie sic großen Anzahl von Hilfswissenschaften bedient, so der Physik, der Min der Kristallographie, der Botanik und der Mathematik.

Für das **Studium der Chemie** an sich dürften die genannten wissenschaften völlig ausreichen. Faßt man jedoch die Aufgaben der weiter, und erblickt man ihre Hauptaufgabe in der **Verarbeitung der stoffe** und in der **Herstellung** von Produkten aller Art auf chem Wege, durch **chemische Prozesse** in der **Großindustrie**, so erken sofort, daß hier noch eine wichtige Disziplin des Studiums wert ist, wel Jünger dieser Wissenschaft einführen soll in das unendlich vielseitige Geb Großindustrie, ihn über die Hilfsmittel orientieren soll, deren sich die ch Großindustrie zur Ausführung ihrer Prozesse bedient.

Diese Disziplin ist die auf die **chemische Großindustrie** angew **Maschinenlehre**, d. h. also die **Lehre von den maschinellen Ei tungen**, Hilfsmitteln, Apparaten, Kraft- und Arbeitsmaschinen all ohne deren ausgiebige Hilfe die Ausführung der chemischen Prozesse im undenkbar ist.

Wenngleich es kaum eines Nachweises hierfür bedürfte, so ist e lehrreich, diese Behauptung an der Hand zweier Beispiele zu verfolgen erste derselben sei aus der **Metallurgie**, gewiß einem wichtigen Gebie ie entnommen.

Während die Reaktionen im chemischen Laboratorium in kleinen Tiegeln und mit kleinen Gebläsen ausgeführt werden, dienen zur Erzeugung des Roheisens die großartigen Hochöfen, welche durch äußerst sinnreich konstruierte maschinelle Einrichtungen dauernd mit den in ihnen zu verarbeitenden Erzen und den zuzusetzenden Brennstoffen beschickt werden, und mit den Vorrichtungen zum Einfüllen der Erze und Brennstoffe in die Öfen und zur Ableitung der in den Hochöfen gewonnenen, äußerst wertvollen Gichtgase ausgestattet sind. Mit den Hochöfen in engster Verbindung stehen die Maschinen zur Erzeugung der für den Schmelzprozeß erforderlichen Luft, die großen Gebläsemaschinen und die Apparate zur Erwärmung der in die Hochöfen einzuleitenden Luft.

Man erkennt sofort, daß jeder Teil dieses großen Ganzen zur Ausführung des gesamten Prozesses gleich wichtig und gleich bedeutungsvoll und unentbehrlich ist, sowie daß zu diesem an und für sich rein chemischen Prozeß der Verwandlung der Erze in Roheisen eine große Zahl von Apparaten, Maschinen, Einrichtungen und Hilfsmitteln aller Art erforderlich ist, welche der Maschinenindustrie entstammen.

Ein zweites Beispiel bietet die Zuckerindustrie, bei welcher in den Maschinen und Vorrichtungen zur Verarbeitung des Rohproduktes, der Rüben, in den Zerkleinerungsmaschinen, Walzen, Quetschen, sodann in den Eindampfapparaten, Kochern, Rührwerken, in den zahlreichen Maschinen zur Beförderung der Zuckerflüssigkeit, in den Zentrifugen, Filtern und anderen notwendigen Apparaten eine große Reihe der interessantesten Maschinen zur Anwendung kommen, welche zur Ausführung der verschiedenen Prozesse unentbehrlich sind und deren Kenntnis bezüglich ihrer inneren Einrichtung und Wirkungsweise für jeden Fachmann, welcher in einem industriellen Unternehmen dieser Art beschäftigt ist, unbedingt erforderlich ist, da er sich sonst von dem richtigen Verlauf der Prozesse keine Rechenschaft ablegen kann.

Man könnte einwerfen, daß es ja genüge, wenn ein Chemiker sich die Kenntnis dieser maschinellen Einrichtungen und Apparate in den Betrieben selbst aneigne, und daß für den Chemiker von Beruf die Beschäftigung mit der an sich trockenen Materie der angewandten Mechanik während seines Studiums zeitraubend, überflüssig, ja sogar hemmend für das übrige Studium sei. Wenn auch zuzugeben ist, daß die wohl in der Welt einzig dastehende deutsche chemische Industrie auch bisher ihre bewunderungswürdigen Erfolge erreicht hat, ohne daß derartig vorgebildete Chemiker in ihren Betrieben in größerem Umfange tätig waren, so ist doch nicht zu vergessen, daß einmal die gegenwärtig in den chemischen Großbetrieben tätigen Chemiker sich erst in denselben die erforderlichen Kenntnisse in der angedeuteten Richtung mühsam haben aneignen müssen, und daß andererseits bei dem immer mehr und mehr entwickelten Konkurrenzkampf auch der deutschen chemischen Großindustrie mit dem Auslande kein wichtiges Mittel außer Acht gelassen werden darf, welches den Jüngern der Wissenschaft eine höhere Intelligenz und eine höhere Vorbildung auch in bezug auf ihren späteren Beruf schon während ihres Studiums verleiht, als es bisher der Fall war, und als es namentlich im Auslande bisher geschieht.

Auch einem anderen Einwurf sei an dieser Stelle begegnet.

Man könnte das Studium und die Kenntnis der in der chemischen Industrie angewandten Maschinen und Apparate für überflüssig erklären, wenn man berücksichtigt, daß sowohl an den Universitäten, als auch den technischen Hochschulen Deutschlands die chemische Technologie in mehr oder weniger eingehendem Maße gelehrt und auch die Elektrochemie in neuerer Zeit an manchen Hochschulen besondere Lehrstühle besitzt. Indessen ist doch einerseits das Lehrgebiet, das Ziel und die Methode der chemischen Technologie eine völlig bestimmte, mit den Aufgaben der Maschinenkunde in keiner Weise kollidierende. Andererseits dürfte aber auch bei der Behandlung der chemischen

Technologie auf die rein maschinelle Seite wohl in den seltensten Fällen ein derartiger Wert gelegt werden, wie es für das Verständnis der in den chemischen Betrieben vorhandenen Maschinen und maschinellen Einrichtungen erforderlich ist, und dürfte auch schließlich der Vertreter der chemischen Technologie selbst nicht in der Lage sein, sich derartig eingehende Spezialkenntnisse auf dem Gebiete der Maschinenlehre anzueignen, daß er selbst bei genügender Zeit imstande wäre, die maschinelle Seite der chemischen Großbetriebe im wünschenswertem Maße zu behandeln.

Bevor nun in das große Gebiet der für die chemische Industrie erforderlichen maschinellen Einrichtungen eingetreten werden kann, ist es erforderlich, zum Verständnis der in den Maschinen sich abspielenden Vorgänge die Hauptgrundgesetze der Mechanik und mechanischen Wärmelehre vorauszuschicken.

## I. Teil.

# Die Grundgesetze der Mechanik und der mechanischen Wärmelehre.

### 1. Kapitel.

## Von der mechanischen Arbeit, der Energie und der Maschine.

Um zur Vorstellung von dem Wesen einer Maschine, ihrer Leistung und Tätigkeit zu gelangen und eine möglichst umfassende Erklärung der Eigenart einer Maschine sowie ihre Definition zu gewinnen, erscheint der natürlichste und am leichtesten zum Verständnis führende Weg der Ausgang von irgend einem bestimmten Beispiel zu sein.

Eine der geistvollsten und bis in ihre kleinsten Einzelheiten zur höchstmöglichen Vollendung gebrachten Maschinen, welche die Maschinentechnik aufzuweisen hat, ist unbestritten die Lokomotive, deren äußere Erscheinung, Art der Arbeitsleistung, Prinzip der Krafterzeugung im wesentlichen derart Allgemeingut aller Gebildeten geworden ist, daß eine weitere Beschreibung entbehrt werden kann.

Ein Blick auf diese Maschine läßt selbst für den unbefangenen Laien das eine sofort zweifellos zur Tatsache werden, daß man es mit einer Vielheit von teils festliegenden, teils beweglichen Organen, Maschinenteilen zu tun hat, welche ausnahmslos aus festen, den äußeren und inneren Kräften genügenden Widerstand bietenden Körpern und zwar Metallen bestehen, um hierdurch auch andererseits eine möglichst geringe, durch die fortgesetzt wiederholte Bewegung verursachte Abnutzung der bewegten Teile zu erreichen. Diese Teile bilden wieder eine bestimmte Anzahl größerer Einheiten, welche jede für sich einen besonderen Zweck verfolgt, aber auch für das Ganze unentbehrlich ist. Hierher gehören vor allen Dingen 1. die Feuerungsanlage, 2. der Dampfkessel mit dem Rauchabzug und der Vorrichtung zur Erhöhung des Zuges, 3. die Dampfmaschine an sich, 4. die Steuerung derselben, mittels deren nicht allein die Bewegung der ganzen Maschine eingeleitet oder stillgesetzt wird, sondern auch die Fahrtrichtung, Vor- oder Rückwärtsfahrt, bestimmt wird, und endlich auch die Stärke der Leistung der Maschine reguliert werden kann, 5. das Fuhrwerk der Lokomotive an sich, bestehend aus dem Gestell mit den Rädern, der Zugvorrichtung zur Fortbewegung der Lasten und endlich 6. den zahlreichen Einzelteilen zur Bedienung der ganzen Maschine von einer Zentralstelle, dem Führerstande aus.

Eine weitere Untersuchung läßt sofort erkennen, daß alle Teile nach bestimmten Regeln zueinander angebracht oder miteinander derartig verbunden

sind, daß sie in bestimmten Zeiten oder Perioden wiederkehrende Bewegungen, gradlinig hin- und hergehende, schwingende oder umlaufende Bewegungen ausführen können. Endlich aber lehrt uns die in der Fahrt befindliche Maschine ohne weiteres, daß sie eine bestimmte Arbeitsleistung oder mechanische Arbeit in einer bestimmten Zeit, nämlich die Fortbewegung einer bestimmten Anzahl belasteter Wagen zu verrichten imstande ist. Wir sehen also im wesentlichen fünf Haupteigenschaften, aus welchen sich die Erklärung der Wirkungsweise, also auch der Definition der Maschine ableiten läßt, nämlich: 1. eine bestimmte Anzahl von aus festen Körpern bestehenden Maschinenteilen, 2. eine ganz bestimmte, gesetzmäßige Anordnung derselben, 3. bestimmte, stets wiederkehrende oder periodische Bewegungen der beweglichen Teile (Hin- und Hergang des Kolbens, Auf und Abschwingen der Pleuel- und Kuppelstangen, Umlauf der Räder), 4. die Einwirkung äußerer Kräfte auf die beweglichen Organe der Maschinen (des im Kessel erzeugten Dampfes auf die Dampfkolben in den Dampfzylindern) und endlich 5. als Zweck und Produkt der ganzen Maschine die Leistung oder die Verrichtung einer bestimmten, mechanischen Arbeit durch die mit bestimmter Geschwindigkeit erfolgende Fortbewegung der Lokomotive selbst und der mit ihr verbundenen Lastwagen. Von außerordentlicher Wichtigkeit ist es, zu beachten, daß keiner der genannten fünf Teile für den Gesamtbegriff einer vollkommenen Maschine entbehrlich ist. Denn nur durch das Zusammenwirken aller fünf Eigenschaften wird der beabsichtigte Zweck erreicht.

In gleicher Weise ließe sich die Untersuchung für jede Maschine anstellen und ist es nicht schwer, ähnliche Beispiele zu analysieren. Man wird dabei stets finden, daß eine bestimmte Anzahl von festen, also widerstandsfähigen, Körpern nach bestimmten Regeln miteinander verbunden ist, daß diese Körper ferner der Einwirkung äußerer Kräfte ausgesetzt sind und hierdurch erst imstande sind, genau festgesetzte Bewegungen auszuführen und das Produkt jeder Maschine zu erzeugen, nämlich mechanische Arbeit zu verrichten. Man kommt hierdurch zu der folgenden Definition der Maschine, welche von Reuleaux aufgestellt ist und folgendermaßen lautet: Die Maschine ist ein System von festen, widerstandsfähigen Körpern, welche derart miteinander verbunden sind, daß sie durch äußere Kräfte gezwungen sind, bestimmte Bewegungen anzunehmen und mechanische Arbeit zu leisten.

Aus dem Vorhergehenden ist ohne weiteres ersichtlich, daß man zum Verständnis des Begriffes und der Wirkungsweise einer Maschine sich über die folgenden drei Begriffe der Mechanik, aus welchen die genannte Definition im wesentlichen zusammengesetzt ist, vollkommen klar werden muß, nämlich über die Begriffe: Kraft, Bewegung und mechanische Arbeit.

So außerordentlich einfach die Erscheinung der Kräfte ist, welche uns in der Natur allseitig umgeben, so sehr wir auch durch die fortgesetzte Gewöhnung an ihre Hilfe derartig verwöhnt sind, daß wir sie als etwas Unentbehrliches, Selbstverständliches anzusehen gewohnt sind, so weit entfernt sind wir davon, das Wesen der Kräfte auch nur ahnen zu können, geschweige denn sie selbst und ihre Entstehung zu erkennen. Die Mechanik speziell bezeichnet schlechthin die Kräfte als die Ursachen jeglicher Bewegung. Ganz allgemein kann man für die Kraft die Definition aufstellen, daß sie die unbekannte Ursache irgend einer Erscheinung sei, aus deren Natur man rückwärts auf ihre Beschaffenheit schließen kann. Ebenso kann man sie ganz allgemein als die Ursache irgend welcher physikalischen, chemischen oder physiologischen Zustandsänderungen bezeichnen. Für die in den Maschinen wirksamen Kräfte genügt vorerst die Definition der Kraft als der Ursache irgend einer Bewegung, wobei unter letzterer die, in einer bestimmten Zeit erfolgte Lagen- oder Ortsveränderung eines Körpers im Raume verstanden wird, während mechanische Arbeit das Produkt einer bestimmten Kraft auf einem bestimmten Wege oder kurz ge-

sagt und die Leistung die mechanische Arbeit in bestimmter Zeit oder das Produkt einer Kraft mit einer gewissen Geschwindigkeit („Kraft mal Weg durch Zeit") bedeutet.

Einige Beispiele mögen zunächst zur Erklärung dieser Begriffe dienen.

Soll eine bestimmte Last, z. B. ein schwerer Baustein, ein eiserner Träger oder ein Dachbalken vom Erdboden auf ein Baugerüst gehoben werden, so hat der Arbeiter, welcher das freie Ende des über den sogenannten Flaschenzug geschlungenen Seiles anzieht, diese Hebung in einer bestimmten Zeit auszuführen. Ist z. B. die auszuübende Kraft, also hier die Last = 500 kg, die gesamte Hubhöhe der Last = 10 m und die Zeit, in welcher diese Last in diese Höhe gehoben werden soll = 5 Min. oder = 300 Sek., so berechnet sich die Leistung nach der Gleichung:

$$L = \frac{500 \cdot 10}{300} \backsim 17 \text{ mkg/Sek.}$$

In Wirklichkeit ist natürlich die Arbeitsleistung infolge der Reibungswiderstände des Seiles in dem Flaschenzuge und der Rollen desselben in ihren Lagen größer.

Ein anderes Beispiel bietet die Hebung einer bestimmten Wassermenge in einer bestimmten Zeit auf eine gewisse Höhe. Soll z. B. ein Arbeiter an einer Pumpe in der Minute 120 l (= 120 kg) Wasser 4 m hoch pumpen, so erfolgt die Berechnung der theoretischen Leistung nach der Gleichung:

$$L = \frac{120 \cdot 4}{60} = \frac{480}{60} = 8 \text{ mkg/Sek.}$$

Die wirkliche Leistung ist auch hier infolge der Widerstände des Wassers beim Durchgange durch die Ventile und die Rohrleitung, der sogenannten hydraulischen Widerstände und infolge der Reibung des Pumpenkolbens in der Pumpe und der Stoffbüchse größer.

Ein drittes Beispiel bietet die bei der Definition des Maschinenbegriffes besprochene Lokomotive. Soll dieselbe einen Lastzug von z. B. 30 Wagen mit einer Geschwindigkeit von z. B. 20 km in der Stunde auf ebener Bahnstrecke fortschaffen, so läßt sich hieraus die von der Lokomotive zu leistende Arbeit in der Sekunde in Sekundenmeterkilogrammen oder in einer höheren Einheit, den später noch zu erklärenden Pferdestärken, berechnen. Auch hierbei ist die von der Lokomotive in den Dampfzylindern zu verrichtende Arbeit wesentlich größer, als die Arbeit, welche sich aus der Berechnung des Lastzuges und der Zuggeschwindigkeit ergibt, weil zu der eigentlichen Nutzarbeit noch die Überwindung der inneren Arbeit der Lokomotive (Reibungen der Achsen in ihren Lagen, Kolbenreibung, Zapfenreibung, Luftwiderstand beim Fortbewegen der Lokomotive usw.) hinzukommt.

Man erkennt aus den genannten Beispielen sofort, daß man zwei verschiedene Arbeitsleistungen zu unterscheiden hat, die Nutzleistung, auch effektive Leistung genannt, und die theoretische Leistung. Über den Unterschied beider wird weiter unten das Nähere noch mitgeteilt werden.

Die im vorhergehenden gekennzeichnete mechanische Arbeit oder Arbeitsleistung schlechtweg ist eine bestimmte Form eines viel allgemeineren Begriffes, welcher mit dem Namen Energie bezeichnet wird. Man versteht hierunter ganz allgemein die Arbeitsfähigkeit oder das Arbeitsvermögen irgend einer Kraft und bezeichnet jede, irgendwie denkbare, Ursache von mechanischer Arbeit ebenfalls mit Energie.[1] Die mechanische Energie speziell kann sich in zwei Formen äußern. Man unterscheidet nämlich die potentielle oder disponible Energie, auch Energie der Lage genannt, und die kinetische oder aktuelle oder ge-

[1] WEYRAUCH, Grundriß der mechan. Wärmetheorie 1905, p. 17.

leistete Energie, auch Energie der Bewegung genannt. Die erstere Energieform kann man sich als die ruhende Energie vorstellen, also diejenige, welche noch nicht in äußerer mechanischer Arbeit nutzbar geworden ist. Sie „schläft" gleichsam und ist aufgespeichert, steht jedoch jederzeit zur Leistung bestimmter Arbeitsmengen zur Verfügung. In dem Augenblicke aber, wo sie „geweckt" oder ausgelöst wird, geht sie in die andere mechanische Energieform, in die kinetische Energie, oder Energie der Bewegung über, bei welcher jetzt, während einer bestimmten Zeit, entsprechend dem größeren oder geringeren Energievorrat oder der Energiemenge oder dem Energieinhalte eines bestimmten Körpers eine bestimmte, mechanische Arbeit, die sogenannte äußere Energie geleistet wird.

Das Gewicht einer aufgezogenen Uhr z. B., welche still steht, stellt eine bestimmte potentielle Energie dar, beim Herabsinken des Gewichtes leistet dasselbe kinetische Energie, oder die mechanische Arbeit zur Bewegung des Räderwerkes.

Das schwingende Uhrpendel ferner befindet sich in seiner höchsten oder äußersten Lage im Zustand der potentiellen Energie, vermöge deren es imstande ist, eine neue Schwingung auszuführen. In der tiefsten oder lotrechten Lage dagegen hat es das Maximum seiner kinetischen Energie erreicht.

Das Wasser eines Teiches oder des sogenannten Obergrabens einer Wasserkraftanlage, welches am Ausfluß durch einen Schützen verhindert ist, sich also im Ruhezustand befindet, stellt eine bestimmte Menge potentieller Energie dar, welche durch das Wassergewicht, also den Gesamtinhalt des Obergrabens oder des Teiches und durch die gesamte Gefällhöhe, d. h. den Abstand zwischen dem Oberwasserspiegel des Teiches und dem Wasserspiegel des Abflußgerinnes bestimmt ist.

In dem Augenblicke, in welchem durch Öffnen des Schützens das Wasser zum Ausfluß kommt, verwandelt sich seine potentielle Energie in kinetische Energie, welche beim Durchfluß durch eine Wasserkraftmaschine, z. B. ein Wasserrad, in mechanische Arbeit verwandelt wird.

So stellt ferner eine elektrische Akkumulatorenbatterie von bestimmter Zellenzahl ebenfalls eine ganz bestimmte potentielle, jedoch nicht mechanische, sondern chemische Energie dar, welche durch Einschalten der Batterie in den Stromkreis eines Elektromotors in kinetische Energie, also in mechanische Arbeit umgesetzt werden kann.

Endlich ist in jedem Kilogramm Steinkohle, in jedem Liter eines flüssigen Brennstoffes, Petroleum, Benzin oder Spiritus, in jedem Kubikmeter eines brennbaren Gases für die Verbrennung mit Luft eine ganz bestimmte potentielle Energie enthalten, welche durch Verbrennen des Brennstoffes, also Oxydation des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und der sonstigen brennbaren Bestandteile in Gegenwart von Sauerstoffträgern, z. B. Luft in Wärme und mechanische Arbeit umgesetzt werden kann.

Aus dem Vorgesagten ergibt sich eine sehr große Verschiedenheit der Energieformen. Indessen lassen sich alle Energieformen aufeinander zurückführen, und entspricht einer bestimmten Energiemenge in der einen Form eine ganz genau meß- und berechenbare Energiemenge in der anderen Form.

Am frühesten war man zu der Erkenntnis von der Gleichwertigkeit oder Äquivalenz der beiden Energieformen: mechanische Arbeit und Wärme durch die Erfahrung gelangt.

Die Untersuchungen von JOULE, RUMFORD, JUL. ROB. MAYER und anderen führten zu der Erkenntnis, daß jede bewegende Kraft die Wärme zur Ursache hat, daß also jeder Arbeitsleistung der Verlust einer gleichwertigen Wärmemenge und umgekehrt jedem Arbeitsverlust eine gleichwertige, äquivalente, erzeugte Wärmemenge entspricht. Beide Energieformen können in den Maßeinheiten derselben zahlenmäßig festgelegt werden.

Die Maßeinheit für die Wärme ist bekanntlich die Wärmeeinheit oder Kilogrammkalorie, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von 0° C bei konstantem Drucke (Normal-Barometerstand von 760 mm) um 1° C zu erwärmen. Die gebräuchlichste Maßeinheit für die mechanische Arbeit ist, wie bereits oben angedeutet wurde, das Meterkilogramm, d. h. jene Arbeitsmenge, welche erforderlich ist, um 1 kg 1 m hoch zu heben. Die Beziehungen zwischen beiden Maßeinheiten sind gegeben durch die mittels der genauesten Untersuchungen festgelegten Werte für das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit oder das mechanische Wärmeäquivalent:

$$E = 428 \text{ mkg}$$

und umgekehrt für das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit:

$$A = \frac{1}{E} = \frac{1}{428} = 0{,}002336 \text{ W. E.}$$ [1]

Weitere Forschungen haben nun nicht nur die Äquivalenz von Wärme, sondern auch diejenige aller anderen Energieformen, elektrischer Energie, Licht, magnetischer Kraft untereinander und mit den oben zuerst genannten beiden Energieformen ergeben. Die nachfolgende Tabelle ergibt für die wichtigsten derselben den Zusammenhang. Hierbei ist zu beachten, daß als Einheit der Arbeits-

### Tabelle I.

Kraft ($P$) = Masse ($m$) mal Beschleunigung ($p$). $P = m \cdot p$; $G$ (Gewicht) $= m \cdot g$ (Beschleunigung der Erdschwere); $m = \frac{G}{g}$; $g = 9{,}81$ m/Sek. (Beschleunigung, Akzeleration der Schwerkraft).

**Absolutes Maßsystem:** Einheiten: Zentimeter (cm), Sekunde (Sek.), Grammmasse $m_0$ = Masse eines Körpers, der in Paris 1 Gramm (g) wiegt oder eines Kubikzentimeters (cbcm) Wasser.

#### I. Mechanische Arbeit.

Kraft — Arbeit im absol. Maßsystem

**1 Dyne** $= \frac{1}{981}$ Gramm. — 1 Gramm = 981 Dynen. — **1 Erg** = 1 Zentimeter-Dyne = Arbeit, welche 1 Dyne bei der Bewegung von 1 cm verrichtet. — 1 Joule $= 10^7$ Erg.

Arbeit im techn. Maßsystem = **1 Meterkilogramm** = 1 mkg = 100 (cm) · 1000 (Gramm) · 981 (Dynen) = 981 · 100 000 = 98 100 000 Erg = $9{,}81 \cdot 10^7$ Erg = 9,81 Joule.

Leistung im techn. Maßsystem = **1 Pferdestärke** = 75 mkg in d. Sekunde = 75 · 98 100 000 Erg in der Sekunde = 7 357 500 000 Erg in der Sekunde = $735{,}75 \cdot 10^7$ Erg in der Sekunde.

#### II. Mechanische Arbeit und Wärme.

**1 Wärmeeinheit (Calorie,** W. E.) = 428 mkg. — 1 mkg $= \frac{1}{428}$ W. E. 1 kleine Calorie (Grammcalorie, cal.) $= \frac{1}{1000}$ Cal. $= \frac{1}{1000}$ W. E. = 0,428 mkg = 42 800 cmg.

1 cal. = 0,428 · 98 100 000 Erg = 41 986 800 Erg. — $A = \frac{1}{428}$ = 0,002336 W. E. = 2,336 cal. = Wärmeäquivalent für 1 mkg oder Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit.

$E = \frac{1}{A}$ = 428 mkg = Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit = mechanisches Wärmeäquivalent.

#### III. Mechanische Arbeit, Wärme und Elektrizität.

**1 Volt-Ampère** (VA.) = **1 Watt** (W.) = 10 000 000 Erg in d. Sekunde = $10^7$ Erg in d. Sek. 1 mkg/Sek. = $9{,}81 \cdot 10^7$ Erg/Sek. = 9,81 Watt.

**1 PS** = 75 mkg/Sek. = 75 · 9,81 Watt = 735,75 ~ (abgerundet) = 736 Watt. — 1 Watt = $\frac{1}{9{,}81}$ mkg/Sek. = 0,102 mkg/Sek. = 0,102 · 2,331 cal. in d. Sek. = 0,23827 cal. in d. Sek.

**1 Kilowatt** (KW.) = $10^3$ Watt = 102 mkg in d. Sek. $= \frac{102}{75}$ = 1,36 PS = $102 \cdot 9{,}81 \cdot 10^7$ Erg in der Sek. = $1000 \cdot 10^7$ Erg = 238 cal/Sek. = 0,238 W.-E. in der Sekunde.

[1] Früher $E$ = 424 mkg, nach Wüllner = 427 mkg, nach Miculescu $E$ = 426,84 mkg.

leistung nicht mehr das mkg und als Einheit der Kraft nicht mehr das kg, sondern für erstere das Erg und für das letztere die Dyne gewählt ist, welche beide Einheiten die Grundlagen für das sogenannte absolute Maßsystem bilden. Der Zusammenhang dieser Grundeinheiten mit dem metrischen Systeme ergibt sich aus folgendem.

Die Grundeinheiten sind für die Längen das cm, für die Kraft die Dyne = dem 981ten Teil des Gewichtes von einem cbcm Wasser oder von einem g (rund etwa = 1 mg) unter 45° nördlicher Breite und für die Zeit die Sekunde. Die Arbeitseinheit oder das Erg ist demnach jene Arbeit, welche verrichtet wird, wenn die Kraft von 1 Dyne auf dem Wege von 1 cm wirkt. Der Zusammenhang zwischen dieser kleinsten Energieeinheit und den größeren Energieeinheiten, dem Meterkilogramm, der Wärmeeinheit, sowie zwischen dem Watt bezw. Kilowatt, der Pferdestärke usw. ergibt sich aus der obigen Tabelle ohne weiteres.

Zu bemerken ist, daß für Licht neuerdings KNUT ÅNGSTRÖM[1] das mechanische Äquivalent der Einheit der Lichtstärke zu ~ 8 Sekunden-Erg ermittelt hat.

Ist somit oben festgestellt worden, daß einerseits jeder Arbeitsleistung der Verbrauch einer bestimmten Wärmemenge äquivalent ist und andererseits diese Wärmemenge von der Natur geliefert werden muß, um eine bestimmte Arbeit zu leisten, daß ferner jede kinetische Energie eine bestimmte, in der Natur vorhandene, disponible oder verfügbare potentielle Energie verlangt, so geht hieraus mit absoluter Notwendigkeit hervor, daß mit jeder Arbeitsleistung ein Verbrauch einer bestimmten Energiemenge oder, populär ausgedrückt, einer bestimmten Menge äußerer Naturkraft, z. B. einer Wassermenge, einer Brennstoffmenge oder einer gewissen Menge elektrischer Energie verbunden ist. Hieraus folgt aber auch ohne weiteres die Unmöglichkeit, einen Mechanismus oder eine Maschine durch sich selbst zu treiben, also die Unmöglichkeit der Erfindung eines Perpetuum mobile. Es sollte eigentlich überflüssig erscheinen, hierauf näher einzugehen, indessen ist leider noch immer der Erfindungsdrang nach der Lösung dieser, auf Grund der obengenannten Naturgesetze unlösbaren Naturaufgabe außerordentlich häufig vorhanden, wie die zahlreichen, trotz der fortschreitenden Allgemeinbildung und Verbreitung mechanischer und naturwissenschaftlicher Kenntnisse immer wieder auftauchenden Ideen zur Lösung dieses Problemes beweisen.[2] Das Obengesagte dürfte jedoch genügen, um den Beweis von der Unmöglichkeit der Erfindung eines Perpetuum mobile zu liefern.

Von den für die Kraftmaschinen, d. h. für jene Maschinen, welche die äußeren Naturkräfte nutzbar machen sollen und mechanische Arbeit an Arbeitsmaschinen abgeben sollen, zur Verfügung stehenden Naturkräften sind die wichtigsten die folgenden:

1. Die Dampfkraft, d. h. die Spannkraft des, durch Verbrennung von in der Natur vorhandenen Brennstoffen erzeugten, in geschlossenen Gefäßen, den Dampfkesseln, sich sammelnden Wasserdampfes.

2. Die Explosivkraft von Gasluftgemischen, welche in geschlossenen Räumen, den Gasmaschinenzylindern zur Entzündung gebracht werden.

3. Die Wasserkraft, d. h. der Druck oder die lebendige Kraft eines von einem höheren Niveau auf ein niedrigeres Niveau niedersinkenden Wassergewichtes.

[1] K. ÅNGSTRÖM, Physikalische Zeitschrift. 1902. p. 257. — [2] Eines der zahlreichen Beispiele dieser Art möge hier zur Belehrung gegeben werden. Sehr häufig findet sich die Idee, durch eine Gaskraftmaschine eine Dynamomaschine anzutreiben, durch den hierbei erzeugten elektrischen Strom Wasserstoff und Sauerstoff zu zersetzen, das hierbei entstehende Knallgas zu sammeln und in der erstgenannten Gasmaschine zum Betriebe derselben zur Explosion zu bringen. Hierdurch sollte ein kostenloser Betrieb erzeugt werden und noch ein Überschuß an Kraft von der Gasmaschine geliefert werden können. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, daß das unmöglich ist. Denn ohne die Zufuhr äußerer Betriebskraft würde die Maschine selbst ohne Abgabe von Arbeit kaum ein einziges Mal den Kreisprozeß durchführen können und muß auch nach kurzer Zeit zum Stillstand gelangen, wenn ihr Energievorrat erschöpft ist.

Die beiden ersteren Kräfte beruhen auf der Umwandlung der, in den Brennstoffen enthaltenen potentiellen Energie in mechanische Arbeit. Diese Kraftmaschinen werden auch mit dem gemeinschaftlichen Namen der kalorischen Maschinen oder Wärmekraftmaschinen zusammengefaßt. Um jedoch die Vorgänge in diesen weitaus wichtigsten Kraftmaschinen, sowie auch in jenen Arbeitsmaschinen, in welchen gasförmige Körper enthalten sind, verstehen und verfolgen zu können, ist es wünschenswert, zuvor einen Einblick in die wichtigsten Grundgesetze der mechanischen Wärmelehre und ihre Anwendung auf die Wärmekraftmaschinen zu tun.

## 2. Kapitel.

## Die Grundgesetze der mechanischen Wärmelehre und ihre Anwendung auf die Wärmekraftmaschinen.

### § 1. Die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie.

Wie im vorigen Kapitel auseinandergesetzt war, entspricht jeder Arbeitsleistung eine genau gleichgroße Menge verbrauchter Wärme. Hieraus folgt sofort, daß beide Energieformen (Wärme und Arbeit) vollständig gleichwertig sind. Diese Tatsache bildet den Inhalt des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmelehre oder Thermodynamik, welcher daher lautet: Wärme und Arbeit sind gleichwertig. Ein Energieverlust ist aber nach dem Prinzipe von der Erhaltung der Energie ausgeschlossen, nur die Energieform kann eine andere werden, die Gesamtenergie bleibt unverändert.

Ist der Energieinhalt eines einer Zustandsänderung unterworfenen Körpers in mkg im Anfangszustand $E_1$, derselbe im Endzustand $E_2$, so ist, falls beide Energiemengen verschieden sind, entweder Arbeit verrichtet oder verbraucht und Wärme verbraucht oder gewonnen worden, und muß die verbrauchte Wärme sich in äußere Arbeit und Änderung der inneren Energie des Körpers umgesetzt haben.

Bezeichnet $dQ$ diese verbrauchte Wärmemenge für eine unendlich kleine Zustandsänderung, $dQ_1$ denjenigen Teil dieser Wärmemenge, welcher zur äußeren Arbeitsleistung und $dQ_2$ denjenigen, welcher zur inneren Energieänderung verbraucht wird, so folgt

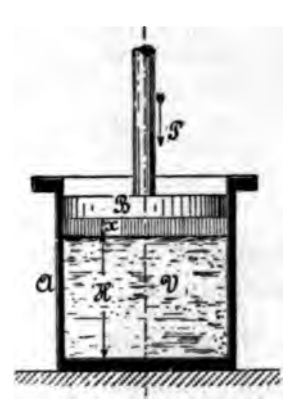
(1) $$dQ = dQ_1 + dQ_2 \quad .$$

Da nun eine Arbeitsleistung eines Gases, z. B. der Gewichtseinheit von bestimmtem Volumen $v$ und bestimmtem Drucke $p$ als eine Vergrößerung des Volumens um den Betrag $dv$ anzusehen ist, da ferner nur bei einer Ausdehnung Arbeit geleistet werden kann, so ist der Betrag dieser Arbeit, $dL$, ausgedrückt durch die Gleichung $dL = p \cdot dv$ und die dieser Arbeit gleichwertige Wärme $dQ_1$:

(2) $$dQ_1 = A \cdot dL = A \cdot p \cdot dv \quad ,$$

worin $A$ nach der oben eingeführten Bezeichnung das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet. Die zweite Wärmemenge $dQ_2$ soll eine Änderung der inneren Energie oder inneren Arbeit zur Folge haben. Da die innere Arbeit jedoch nach einem von Joule gefundenen Gesetze lediglich mit der Temperatur des Gases zu- oder abnimmt, so kann die Wärmemenge $dQ_2$ auch als diejenige Wärmemenge bezeichnet werden, welche lediglich auf Temperaturerhöhung verwandt wird. Da in den Wärmekraftmaschinen nur Gase oder Dämpfe als vermittelnde Körper Anwendung finden, so sollen die folgenden Entwickelungen für einen Vertreter derselben, die atmosphärische Luft, abgeleitet werden und

später die gefundenen Gleichungen für andere Gase verallgemeinert werden.[1] Es sei $A$ in Figur 1 ein oben offener Zylinder, dessen Grundfläche genau 1 qm betrage, welche einem Durchmesser von rund 1,13 m entspricht. In demselben soll ein als gewichtlos gedachter Kolben $B$ luftdicht beweglich sein. Der Zylinder sei genau mit 1 kg Luft von 0° C ($t = 0°$, $T = 273°$) gefüllt, dann ist die Höhe $H$ des Luftzylinders 0,773 m.[2] Der äußere Luftdruck, welcher auf den Kolben wirkt, beträgt 1 Atm. auf 1 qm oder 10333 kg/qm, mithin der Gesamtdruck $P$ auch 10333 kg, da die Kolbenfläche $F = 1$ qm gesetzt wurde.



Figur 1.

Wird nun dieses Luftvolumen von 1 kg um 1° C erwärmt, so dehnt sich dasselbe um $\frac{1}{273}$ seines Volumens aus, so daß das neue Volumen $V_1 = V + \frac{V}{273}$ wird. Die bei dieser Ausdehnung unter konstantem äußerem Druck geleistete Arbeit $R$ besteht aber in der Hebung des Kolbens um den Weg $x$, so daß hierfür die Gleichung

$$R = P \cdot x$$

besteht. Die Volumvergrößerung durch die Erwärmung ist $V_1 - V = F \cdot x$, woraus, da $F = 1$ ist, folgt:

$$x = \frac{V_1 - V}{F} = \left[V + \frac{V}{273} - V\right] \cdot \frac{1}{F} = \frac{V}{273} \quad .$$

Mithin ist

(3) $$R = \frac{P \cdot V}{273} \text{ und } P \cdot V = R \cdot T_0 \cdot \quad (T_0 = 273) \quad .$$

Setzt man hierin die Werte für $P$ und $V$ ein, so folgt

(3a) $$R = \frac{10\,333 \cdot 0{,}773}{273} = \mathbf{29{,}27} \text{ mkg} \quad .$$

Da für alle anderen Temperaturerhöhungen, z. B. von 100° auf 101°, der Ausdehnungskoeffizient nahezu derselbe bleibt[3], so wird auch die bei der Ausdehnung unter konstantem Druck verrichtete Arbeit unabhängig von der Temperatur, bei welcher die Ausdehnung erfolgt, für jeden Grad Temperaturerhöhung innerhalb sehr weiter Grenzen dieselbe sein. Der Wert $R$ ist also eine konstante Größe und bedeutet „diejenige Arbeit in mkg, welche 1 kg trockener[4] atmosphärischer Luft bei konstantem Drucke bei seiner Ausdehnung

---

[1] Nach d. Verf. „Gebläse", 2. Aufl., 1903, II. T., 1. Kap. u. folg. — [2] 1 cbm Luft von 0° wiegt bei einer Spannung von 1 Atm = 10333 kg/qm 1,2936 kg, daher ist das Volumen von 1 kg Luft $V = \frac{1}{1{,}2936} = 0{,}773$ cbm. Da nun die Grundfläche $F = 1$ qm ist, so ist, da $V = F \cdot H$ ist, $H = \frac{V}{F} = \frac{0{,}773}{1} = 0{,}773$ m. — [3] Für sehr verdünnte atmosphärische Luft ist nach DRONKE der Ausdehnungskoeffizient $\alpha = \frac{1}{274{,}6}$. — [4] Für mittelfeuchte Luft ist $R$ etwas größer, und zwar 29,88 mkg für 1 kg Luft. — [5] In neuerer Zeit ist die Schreibweise $c_1$ statt $c_p$ und $c$ statt $c_v$ vielfach in Gebrauch gekommen, indessen behält Verfasser die ältere Schreibweise bei, welche sowohl ZEUNER in seiner Technischen Thermodynamik, als auch GRASHOF in seiner Theoretischen Maschinenlehre angewandt hat, da dieselbe vermöge der dem Buchstaben $c$ angefügten Kennzeichen $p$ und $v$ wesentlich deutlicher als die neuere Bezeichnung ist.

infolge der Erwärmung um $1^0$ C verrichtet". Die Zahl $R$ heißt die REGNAULTsche Zahl oder REGNAULTsche Konstante.

Dividiert man den in Gleichung (2) enthaltenen Wert durch das mechanische Wärmeäquivalent $\frac{1}{A} = 428$ mkg, also $\frac{R}{\frac{1}{A}} = A \cdot R = q$, so erhält man diejenige von der Luft aufgenommene Wärmemenge $q$ in W.E., welche lediglich zu ihrer Ausdehnung verbraucht wurde, während der Rest nur zur Temperaturerhöhung diente. In der Summe beider Wärmemengen erhält man dann die gesamte, dem 1 kg Luft zugeführte Wärmemenge oder die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Druck $c_p$,[5] während die nur zur Temperaturerhöhung verbrauchte Wärmemenge die spezifische Wärme bei konstantem Volumen $c_v$ ist.

Man kann sich nämlich die Zustandsänderungen, welche durch die Erwärmung erfolgt sind, der Reihe nach in folgende Teile zerlegt denken.

1. Ein Teil der in den Zylinder eingeführten Wärme bewirkt die Erwärmung um $1^0$ C bei konstantem, unverändertem Volumen; dann ist die hierzu benötigte Wärmemenge die spezifische Wärme bei konstantem Volumen $= c_v$.

2. Hierauf wird durch die noch übrige Wärme das Volumen der Luft um $\frac{1}{273}$ vergrößert; die hierzu nötige Wärmemenge ist nach Obigem $= A \cdot R$, die gesamte, bei der Erwärmung unter konstantem Druck verbrauchte Wärme daher:

(4) $$c_p = c_v + A \cdot \mathrm{R} \quad ,$$

woraus folgt

(5) $$A \cdot R = c_p - c_v \quad \text{oder} \quad R = \frac{1}{A}(c_p - c_v) \quad .$$

$R$ war berechnet zu 29,27 mkg, also ist

$$A \cdot R = 29{,}27 \frac{1}{428} = 0{,}06904 \quad .$$

Die spezifische Wärme für 1 kg Luft bei konstantem Volumen ist aber durch Versuche zu

$$c_v = 0{,}16847 \text{ W.E}$$

ermittelt, mithin muss

$$c_p = A \cdot R + c_v = 0{,}06904 + 0{,}16847 = 0{,}23751 \text{ W.E. für 1 kg Luft}$$

sein, welcher Wert dem von REGNAULT durch zahlreiche Versuche gefundenen Werte genau entspricht.

Die zur Ausdehnung der Luft verbrauchte Wärmemenge läßt sich rückwärts wieder gewinnen, wenn man umgekehrt den Kolben im Zylinder $A$, Figur 1, wieder nach unten bewegt und hierdurch die Luft zusammendrückt. Bezeichnet man mit $t'$ die Temperaturerhöhung nach beendigter Arbeitsverrichtung, so besteht die Gleichung:

$$A \cdot R = c_p - c_v = c_v \cdot t' \quad ,$$

worin $A \cdot R$ die im ersten Falle zur Arbeitsleistung verbrauchte Wärmemenge, $c_v \cdot t'$ die im zweiten Falle zur Erwärmung der Luft verbrauchte Arbeitsmenge bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt:

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} = t' \quad \text{oder} \quad \frac{c_p}{c_v} = 1 + t' = \varkappa \quad .$$

Da nun $c_p = 0{,}23751$ und $c_v = 0{,}16847$ ist, so folgt:

(6) $$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{0,23751}{0,16847} = 1,4098 \sim 1,41 \quad ,$$ [1]

also

$$t' = \varkappa - 1 = 0,41^0\ \mathrm{C} \quad ,$$

d. h. die bei der Kompression eines kg trockener Luft von atmosph rischer Spannung um $\frac{1}{273}$ seines Volumens erfolgte Temperature höhung beträgt 0,41° C und die hierbei entwickelte Wärmemenge i gleich der zur Ausdehnung eines kg Luft bei 1° Temperaturerhöhu nötigen Wärmemenge.

Die obige Gleichung (3)

$$P \cdot V = R\,T_0$$

gilt aber ganz allgemein für jede Temperatur $T$, und lautet in der allgemeinst Form: [2]

$$P \cdot v = R \cdot T$$

für das Volumen $v$ von 1 kg des Gases, oder für ein Gasgewicht $G$ und e entsprechendes Volumen $V_n$

(7) $$P_n \cdot V_n = G \cdot R \cdot T_n \quad .$$

Hieraus folgt ferner

$$\frac{P_n \cdot V_n}{G \cdot T_n} = R = \text{Konstante}$$

und

(8) $$\frac{P_1 \cdot V_1}{G \cdot T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{G \cdot T_2} = \frac{P_n \cdot V_n}{G \cdot T_n} = \text{Konstante} = R \quad ,$$

woraus weiter folgt:

(9) $$\frac{P_1\,V_1}{P_n \cdot V_n} = \frac{T_1}{T_n} = \frac{a + t_1}{a + t_n} \quad ;$$

hierin ist $a = \frac{1}{\alpha}$ und $\alpha$ der Ausdehnungskoeffizient der Gase, also $\alpha = \frac{1}{273}$ u $a = 273$.

Das in dieser Gleichung enthaltene Gesetz ist das MARIOTTE-GAY-LUSSA sche Gesetz und gilt ganz allgemein für alle Gase. Bei Dämpfen ist dassel nicht mehr genau zutreffend und sind folgende Spezialfälle von besonderer E deutung.

---

[1] Nach WÜLLNER ist $\varkappa$ (für 0°) = 1,40526 aus der Schallgeschwindigkeit berechnet; n REGNAULT ist $\varkappa$ (für 100°) = 1,40289, nach RÖNTGEN $\varkappa$ (für 18°) = 1,4053, nach REGNAU für 0° $c_v$ = 0,16902 und $\varkappa$ = 1,40496. Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Physil chem. Tabellen, 1905, p. 407 ist $\varkappa$ = 1.40. Für die nachfolgenden Berechnungen gibt jed der Wert $\varkappa$ = 1,41 vollständig genügende Genauigkeit. Vergl. auch ZEUNER, Techn. Therr dynamik. 1. p. 113. — [2] Für das Gramm-Molekul gilt die Gleichung:

$$p \cdot v = R_{\mathrm{Mol}}\,T \quad ,$$

worin $v$ das Volumen des Gramm-Moleküls eines Gases darstellt und zwar unter dem Dru $p$, bei der absoluten Temperatur $T$ und bei 45° nördl. Breite im Meeresniveau. D. BERTHEI setzt zur Berechnung

$$v = 22{,}412 \text{ Liter}$$
$$T_0 = 273{,}09^0$$
$$p = 1 \text{ Atm.} = 760 \text{ mm Quecksilber, woraus folgt}$$
$$R_{\mathrm{Mol}} = 0{,}08207.$$

NERNST gibt noch einige Umrechnungen; so ist $R_{\mathrm{Mol}} = 0{,}832 \cdot 10^9$ (bei Berechnung der Art in Erg); = 0.0821 (bei Berechnung der Arbeit in Liter-Atmosphären); = 1,985 (bei Bere Gramm-Calorieen). (Nach Zeitsch. f. Elektrochemie 1904. 10. p. 621—62

Für überhitzten Wasserdampf ist $R = 46{,}83$ und $a = \frac{1}{\alpha} = 263$ zu setzen. Nach ZEUNER ist die Gleichung zu verwenden

$$P \cdot V = 50{,}9 \cdot T - 192{,}5 \sqrt[4]{P} \quad .$$

Für überhitzten Ammoniakdampf gilt die Gleichung:

$$P \cdot V = 52{,}642 \cdot T - 29{,}783 \cdot P^{0{,}3655} \quad .$$

Die Werte von $R$ und $\varkappa$ für verschiedene Gase sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Beachtenswert ist hierbei, daß der Wert von $R$ dem Molekulargewicht $M$ des betreffenden Gases umgekehrt proportional ist und ganz allgemein die Gleichung besteht:

$$R = \frac{848}{M} \quad . \tag{10}$$

Tabelle für vollkommene Gase.[1]

| Name | Zeichen | Atomzahl | Molekulargewicht $M$ angenähert | Molekulargewicht $M$ genau für $O_2 = 32$ | $R$ | $c_p$ bezg. auf 1 kg | $c_v$ bezg. auf 1 kg | $C_p$ bezg. auf 1 cbm bei 0° und 760 mm | $C_v$ bezg. auf 1 cbm bei 0° und 760 mm | $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | $H_2$ | 2 | 2 | 2,0064 | 422,6 | 3,43 | 2,43 | | | |
| Sauerstoff | $O_2$ | 2 | 32 | 32,00 | 26,5 | 0,217 | 0,158 | | | |
| Stickstoff | $N_2$ | 2 | 28 | 28,08 | 30,22 | 0,245 | 0,174 | | | |
| Kohlenoxyd | $CO$ | 2 | 28 | 28,00 | 30,29 | 0,245 | 0,174 | } 0,307 | } 0,218 | } 1,41 |
| Stickoxyd | $NO$ | 2 | 30 | 30,04 | 28,24 | 0,23 | 0,163 | | | |
| Chlorwasserstoff | $ClH$ | 2 | 36,5 | 36,46 | 28,27 | 0,19 | 0,135 | | | |
| Luft (rein u. trocken) | — | — | 29 | — | 29,27 | 0,238 | 0,169 | | | |
| Wasserdampf | $H_2O$ | 3 | 18 | 18,00 | 47,11 | 0,48 | 0,37 | 0,386 | 0,297 | 1,300 |
| Kohlensäure | $CO_2$ | 3 | 44 | 44,00 | 19,28 | 0,20 | 0,155 | 0,393 | 0,304 | 1,293 |
| Schweflige Säure | $SO_2$ | 3 | 64 | 64,06 | 13,24 | 0,15 | 0,12 | 0,429 | 0,342 | 1,255 |
| Stickoxydul | $N_2O$ | 3 | 44 | 44,08 | 19,25 | 0,22 | 0,175 | 0,433 | 0,344 | 1,258 |
| Ammoniak | $NH_3$ | 4 | 17 | 17,05 | 49,76 | 0,52 | 0,40 | 0,396 | 0,305 | 1,298 |
| Azetylen | $C_2H_2$ | 4 | 26 | 26,01 | 32,61 | (0,346) | (0,27) | (0,401) | (0,313) | (1,281) |
| Methan | $CH_4$ | 5 | 16 | 16,02 | 52,93 | 0,593 | 0,468 | 0,424 | 0,334 | 1,270 |
| Äthylen | $C_2H_4$ | 6 | 28 | 28,02 | 30,28 | 0,40 | 0,33 | 0,501 | 0,414 | 1,210 |
| Alkohol | $C_2H_6O$ | 8 | 46 | 46,03 | 18,42 | 0,453 | 0,400 | 0,930 | 0,822 | 1,133 |
| Benzol | $C_6H_6$ | 12 | 78 | 78,04 | 10,87 | 0,33 | 0,305 | 1,150 | 1,063 | 1,082 |
| Terpentinöl | $C_{10}H_{16}$ | 26 | 136 | 136,08 | 6,23 | 0,506 | 0,485 | 3,040 | 2,951 | 1,030 |

Als Spezialfälle des MARIOTTE-GAY-LUSSACschen Gesetzes können die folgenden Fälle angesehen werden, welche sich leicht aus den Gleichungen (7)—(9) ergeben.

1. Der Druck bleibe fortwährend konstant.

Dann ist $P_0 = P_1 = P_x =$ konstant und

$$\frac{V_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{V_2 \cdot p_1}{T_2} = \frac{V_x \cdot p_1}{T_x} = R \quad ,$$

also

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \tag{11}$$

[1] Hütten-Taschenbuch. 18. Aufl. 1902. Berlin, Ernst & Sohn. 1. p. 286.

und

$$V_1 = \frac{T_1 \cdot R}{p_1}, \quad V_2 = \frac{T_2 \cdot R}{p_1},$$

also auch

(11a) $$V_2 - V_1 = (T_2 - T_1) \cdot \frac{R}{p_1}$$

und

(11b) $$\frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{p_1} = \text{konst.},$$

d. h. bei konstantem Druck verhalten sich die Volumina wie die Temper[...] und die Volumvergrößerung oder -verkleinerung ist der Temperaturzu- oder- nahme direkt proportional.

2. Die Temperatur bleibe konstant, isothermische Zustandsänd[...] Dann ist $T_0 = T_1 = T_x$, und

$$\frac{V_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{V_2 \cdot p_2}{T_1} = \frac{V_x \cdot p_x}{T_1},$$

also

(12) $$V_1 \cdot p_1 = V_2 \cdot p_2 = V_x \cdot p_x = RT = \text{konst.}$$

d. h. bei konstanter Temperatur sind die Prudukte aus Druck und Volumen konstant.

3. Das Volumen bleibe konstant. Dann ist $V_0 = V_1 = V_x$ und

$$\frac{V_1 \cdot p_1}{T_1} = \frac{V_1 \cdot p_2}{T_2} = \frac{V_1 \cdot p_x}{T_x} = R,$$

also

(12a) $$p_1 : p_2 : p_x = T_1 : T_2 : T_x$$

und

$$p_1 = \frac{T_1 \cdot R}{V_1}, \quad p_2 = \frac{T_2 \cdot R}{V_1},$$

also auch

(12b) $$p_2 - p_1 = (T_2 - T_1) \frac{R}{V_1},$$

oder

(12c) $$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{V_1},$$

d. h. bei konstantem Volumen verhalten sich die Drücke genau wie die [...]peraturen oder die Druckzu- oder -abnahmen sind den Temperaturzu- oder [...]nahmen direkt proportional.

Die in Gleichung (4) ausgedrückte Beziehung, daß die einem kg zugef[...] Wärme, $c_p$, zur Temperaturerhöhung bei konstantem Volumen, ($c_v$) und zur [...]dehnung bei konstantem Drucke verbraucht wird, ist nur ein Spezialfall der [...] Hauptgleichung $dQ = dQ_1 + dQ_2$. Letztere läßt sich somit auch schreiben

(13) $$dQ = c_v \cdot dT + A \cdot p \cdot dv.$$

Da jedoch die Temperaturerhöhung bei konstantem Volumen hier lediglich Vergrößerung der inneren Energie oder inneren Arbeit $U$ zur Folge so ergibt sich auch

(14) $$dQ = dU + A \cdot p \cdot dv,$$

und

$$(15)\left\{\begin{aligned} Q = \int dQ = \int_{U_1}^{U_2} dU + A\int_{V_1}^{V_2} p\cdot dv = c_v\int_{T_1}^{T_2} dT + A\cdot\int_{V_1}^{V_2} p\cdot dv = c_v(T_2 - T_1) \\ + A\int_{V_1}^{V_2} p\cdot dv\ , \end{aligned}\right.$$

oder, wenn man den Anfangszustand der inneren Arbeit mit $U_1$ und den Endzustand mit $U_2$ bezeichnet:

$$(16)\qquad Q = U_2 - U_1 + A\int_{V_1}^{V_2} p\cdot dv\quad .$$

Hieraus folgt ohne weiteres, daß nur durch den Verbrauch einer bestimmten Wärmemenge eine Änderung der inneren Arbeit und eine äußere Arbeitsleistung möglich ist. Für $Q = 0$, also wenn von außen keine Wärme zugeführt wird, welche Zustandsänderung die adiabatische genannt wird, ergibt sich aus Gleichung (16)

$$U_2 - U_1 = -A\int_{V_1}^{V_2} p dv$$

oder

$$A\cdot\int_{V_1}^{V_2} p dv = U_1 - U_2,$$

d. h. die äußere Arbeit wird in diesem Falle nur auf Kosten der inneren Arbeit gewonnen, aber auch hier stehen beide in der völlig bestimmten Wechselbeziehung, daß dem Verlust an innerer Arbeit oder der Temperaturerniedrigung eine bestimmte, wiedergewonnene äußere Arbeit entspricht. Bei unveränderter innerer Arbeit oder konstanter Temperatur kann daher auch in diesem Spezialfalle keine äußere Arbeit geleistet und gewonnen werden. Man kommt somit zu dem allgemeinen Satze, dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welcher von J. Rob. Mayer zuerst aufgestellt ist. Clausius[1] drückt denselben folgendermaßen aus: „In allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht, und umgekehrt kann durch Verbrauch einer ebenso großen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden."

Neben dem ersten Hauptsatze ist für die mechanische Wärmetheorie grundlegend der zweite Hauptsatz, welcher in verschiedenen Formen ausgesprochen worden ist. Die gebräuchlichste Fassung desselben ist die, daß aus einem Körper, dessen Temperatur in allen Teilen konstant ist, keine mechanische Arbeit gewonnen werden kann, wobei vorausgesetzt ist, daß der Körper nicht selbst infolge seines mechanischen oder chemischen Zustandes Arbeit leisten kann.

Zeuner hat, unter Anlehnung an die Analogie der Wasserkraft, die sehr klare, leicht verständliche Ausdrucksweise gebraucht, daß ohne ein Temperaturgefälle eine Arbeitsleistung einer Wärmekraftmaschine unmöglich ist, während Clausius dem zweiten Hauptsatze den Wortlaut gegeben hat, „die Wärme kann nicht von selbst von einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen."[2]

Zur Ableitung der mathematischen Gleichung, durch welche dieser Satz gewöhnlich ausgedrückt wird, sei das von Clausius[3] angegebene Verfahren befolgt.

---

[1] R. Clausius, Die mechan. Wärmetheorie. 3. Aufl. Braunschweig. 1887. 1. p. 24. — [2] R. Clausius, a. a. O. p. 81. — R. [3] Clausius, a. a. O. p. 85. § 7.

Werden mit $T_1$ und $T_2$ die Anfangs- und Endtemperatur einer Zustanc änderung, $Q_1$ und $Q_2$ die Wärmemenge bezeichnet, welche der Körper bei d Zustandsänderung aufnimmt bezw. nach beendetem Prozeß an seine Umgebu abgegeben hat, so ergibt sich nach gewissen, hier nicht wiedergegebenen fund mentalen Berechnungen von CLAUSIUS aus dem obigen zweiten Hauptsatze i einen beliebigen Prozeß, welcher als ein vollkommen umkehrbarer angeseh werden soll, die einfache Beziehung, daß sich die Wärmemengen wie die Te peraturen verhalten, oder

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad ,$$

also auch

(17) $$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{und} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \, .$$

CLAUSIUS nennt nun aber die abgegebene Wärmemenge $Q_2$ auch ei aufgenommene, nur muß dann $Q_2$ mit dem negativen Zeichen in Rechnu gesetzt werden. „Es ist nämlich für die Rechnung bequemer, immer nur v aufgenommener Wärme zu sprechen, und abgegebene Wärmemengen : aufgenommene, negative Wärmemengen zu betrachten. Wenn wir demgem sagen, der veränderliche Körper habe während des Kreisprozesses die Wärm mengen $Q_1$ und $Q_2$ aufgenommen, so müssen wir unter $Q_2$ eine negative Grö verstehen, nämlich die Größe, welche bisher durch $-Q_2$ dargestellt wurde Dadurch geht die vorstehende Gleichung über in die folgende:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad .$$

Handelt es sich jedoch bei dem Prozeß nicht nur um zwei Temperatur $T_1$, $T_2$, sondern um deren mehrere, so gilt auch die allgemeine Gleichung:

(18) $$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \ldots . \frac{Q_n}{T_n} = 0 \quad ,$$

oder

(19) $$\sum \left( \frac{Q}{T} \right) = 0 \quad .$$

Für umkehrbare Kreisprozesse schreibt CLAUSIUS diese Gleichung:

(20) $$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

und kleidet sie in die Worte [1]:

„Wenn bei einem umkehrbaren Kreisprozesse jedes von dem ve änderlichen Körper aufgenommene (positive oder negative) Wärmeelement dur die absolute Aufnahmetemperatur dividiert, und der so entstandene Differentia ausdruck für den ganzen Verlauf des Kreisprozesses integriert wird, so hat d Integral den Wert Null."

Ist aber das Integral gleich Null, so muß der Ausdruck $\frac{dQ}{T}$ das vollstä dige Differential einer Größe sein, welche nur von dem augenblicklichen Zustan des Körpers, nicht aber von dem Wege abhängig ist, auf welchem der Körp in diesen Zustand gelangt ist.

Wird diese Größe mit $S$ bezeichnet, so folgt

---

[1] R. CLAUSIUS a. a. O. p. 93.

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

und

(21) $$dQ = T \cdot dS \quad .$$

Da nun nach Gleichung (14)

$$dQ = dU + A \cdot p \cdot dv$$

ist, so folgt auch

$$T \cdot dS = dU + A \cdot p \cdot dv \quad .$$

Die Größe $S$ heißt nach CLAUSIUS[1] die Entropie eines Körpers. Von BOLTZMANN rührt die sehr beachtenswerte Deutung der „Entropie" als Maß der Unordnung der Bewegungen in einem System von Massenpunkten her, wodurch auf diesen, dem Verständnis vermöge seiner Unanschaulichkeit so schwer zugänglichen Begriff ein helles Licht geworfen wurde.[2]

Man hat somit die folgenden beiden Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie als Grundlage für alle weiteren Entwickelungen ermittelt, welche den analytischen Ausdruck für die beiden Hauptsätze der Wärmelehre bilden:

(22) $$\text{I.}\quad dQ = dU + A \cdot p \cdot dv = dU + dW \quad ,$$

worin $W$ die in äußere Arbeit umgesetzte Wärme bezeichnet und aus der Gleichung sich ergibt:

$$W = \int A \cdot p dv = A \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dv \quad ,$$

und

(23) $$\text{II.}\quad dQ = T \cdot dS, \text{ bezw. } \int \frac{dQ}{T} = \int dS = O \quad .$$

## § 2. Folgerungen aus den beiden Hauptgleichungen.

Nimmt man wieder, wie oben als Repräsentant für ein vollkommenes Gas die atmosphärische Luft an, und versteht nun speziell unter $Q$ die gesamte, bei der Erwärmung um $T_2 - T_1$ Grad zugeführte Wärme für 1 kg Luft, unter $Q_1$ den hiervon auf die bloße Temperaturerhöhung entfallenden Teil, unter $Q_2$ den zur Leistung der äußeren Arbeit verbrauchten Teil, so ist unter Berücksichtigung von Gleichung (7) und (22), I)

(24) $$\left\{ \begin{aligned} Q &= c_v \cdot (T_2 - T_1) + A \cdot R \cdot (T_2 - T_1) \\ &= c_v \cdot T_2 - c_v \cdot T_1 + A \cdot L = (U_2 - U_1) + A \cdot L \quad . \end{aligned} \right.$$

Da nun $T_1 = \frac{p_1 V_1}{R}$ und $T_2 = \frac{p_2 V_2}{R}$ ist, so läßt sich die vorstehende Gleichung auch schreiben:

$$Q = \frac{c_v}{R} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) + A \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \left(A + \frac{c_v}{R}\right) \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad ,$$

also nach Gleichung (4)

(25) $$Q = \frac{c_p}{R} \cdot (p_2 V_2 - p_1 V_1) \quad .$$

[1] a. a. O. p. 111. Hergeleitet von dem griechischen Worte τροπή, „Verwandlung", daher auch die Bezeichnung „Verwandlungswert". H. HELMHOLTZ nennt $S$ die „Kapazität für latente Wärme". Vergl. Biographie v. HELMHOLTZ von L. KÖNIGSBERGER, II, p. 368. —
[2] LORENZ, Abriß der geschichtlichen Entwickelung der Wärmelehre, Ztschr. f. gesamte Kälteindustrie. 1904. Heft 8. p. 144.

Hieraus lassen sich **folgende Spezialfälle ableiten:**

1. Zustandsänderung bei **konstantem Drucke. Die Erwärmun**[g] eine Vergrößerung des **Volumens** und der **Temperatur.**

$$p_1 = p_2 = p_n = \text{Konst.}$$

Dann gelten für 1 kg Luft folgende Gleichungen:

(26) $$Q = c_p(T_2 - T_1) = c_p \cdot \left(\frac{p_1 V_2}{R} - \frac{p_1 V_1}{R}\right) = \frac{c_p p_1}{R}(V_2 - V_1).$$

Die äußere Arbeit ist dann

(27) $$L = R \cdot (T_2 - T_1),$$

die entsprechende Wärmemenge

(27) $$Q_2 = A \cdot R(T_2 - T_1),$$

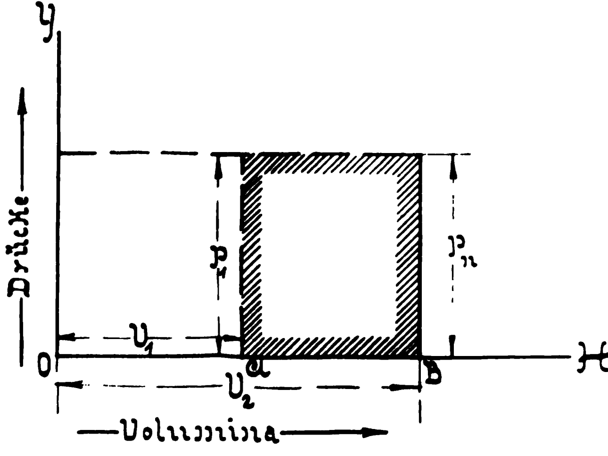
die innere Arbeit

(28) $$U_2 - U_1 = \frac{c_v}{A}(T_2 - T_1),$$

die entsprechende Wärmemenge

(28) $$Q_1 = A(U_2 - U_1) = c_v(T_2 - T_1).$$

Diese Zustandsänderung ist in Figur 2 graphisch **dargestellt**, wobei Volumina als Abszissen, die Drücke als Ordinaten aufgetragen **sind. Das** An[fangs-] volumen ist $V_1$, das Endvolumen $V_2$, also $V_2 - V_1$ die **Volumzunahme.** Die Re[cht-]




Figur 2.

eckfläche über $AB$ stellt somit die äußere Arbeit bei der Ausdehnung [bei] konstantem Drucke dar.

2. Zustandsänderung bei **konstantem Volumen.** Die Erwärmung bew[irkt] eine Vergrößerung des **Druckes** und der **Temperatur.** Die gesamte Wär[me-] zufuhr wird also nur zur **Vergrößerung der inneren Arbeit** $U$ verbrau[cht].

$$V_1 = V_2 = V_n = \text{Konst.}$$

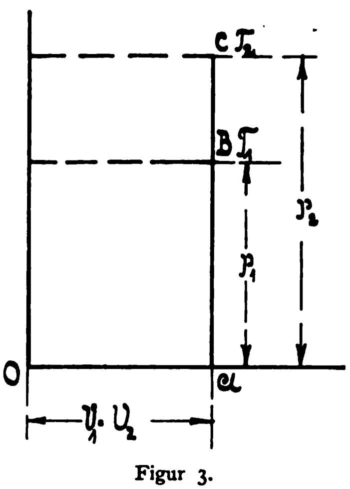
Dann ist, gleichfalls für 1 kg Luft:

(29) $$Q = c_v(T_2 - T_1) = \frac{c_v}{R} \cdot V_1(p_2 - p_1).$$

Die äußere Arbeit $L$ ist gleich Null, weil keine Ausdehnung der Luft stattfindet, die Vermehrung der inneren Arbeit

$$U_2 - U_1 = \frac{Q}{A} \quad . \tag{30}$$

In Figur 3 wird somit die Änderung sich nur als Drucksteigerung bei konstantem Volum darstellen, wodurch bei konstantem Volumen $OA = V_1$ der Druck von $AB = p_1$ auf $AC = p_2$ steigt.



Figur 3.

3. Zustandsänderung bei konstanter (absoluter) Temperatur oder isothermisch. Die Wärmezufuhr wird, da eine Vermehrung der inneren Arbeit $U$ bei isothermischer Zustandsänderung eines idealen Gases nicht stattfinden, also $U$ konstant bleiben soll, nur zur Vermehrung der äußeren Arbeit verwandt.

In der Hauptformel

$$dQ = dU + A \cdot dL$$

ist somit

$$dU = 0 \quad ,$$

mithin ist

$$dQ = A \cdot dL$$

und

$$Q = A \int dL = A \int_{v_1}^{v_2} p \cdot dv \quad ;$$

Da $dU = 0$, also $U$ unverändert oder gleichbleibend ist, heißt diese Zustandsänderung auch isodynamische Zustandsänderung (mit unveränderlicher oder konstanter innerer Arbeit).

Es folgt somit

$$T_1 = T_2 = T_n = \text{konstant}$$

$$U_2 = U_1 \,, \quad \text{und} \quad \int_{v_1}^{v_2} dU = U_2 - U_1 = 0$$

und

$$A\,dL = A \cdot p \cdot dv \quad .$$

Aus der Gleichung $p \cdot v = RT$ folgt nun

$$p = \frac{R \cdot T}{v}$$

und daher

$$dL = RT \cdot \frac{dv}{v} \quad ,$$

also

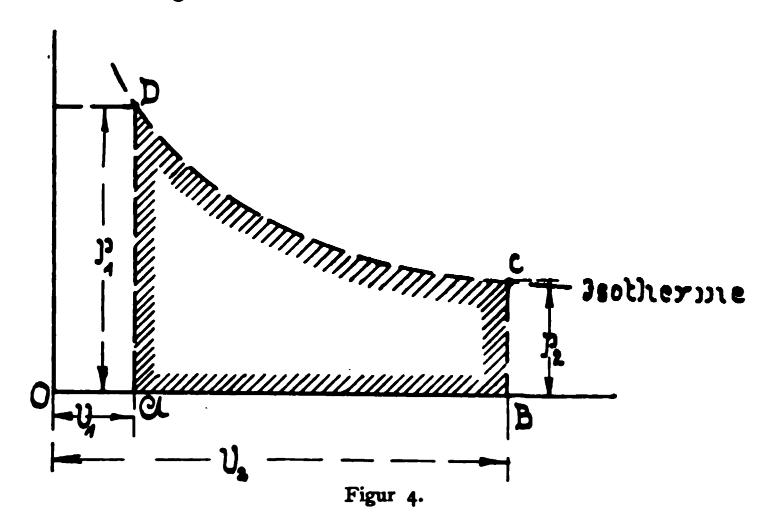
$$L = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad ,$$

also

$$Q = AL = ATR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad .$$

In Figur 4 ist diese Zustandsänderung durch die Fläche *ADCB* rej sentiert. Die Kurve *DC* ist die Isotherme für die Temperatur *T*.

4. Zustandsänderung ohne äußere Wärmezu- oder abfuhr oder adiab: sche Zustandsänderung.




Figur 4.

Aus der II. Hauptgleichung folgt sofort, da die Wärmezufuhr, $dQ =$ sein soll, $dQ = T \cdot dS = 0$, daß auch eine Änderung der Entropie nicht sta finden kann, also

$$\int T dS = \text{konst.}$$

sein muß.

Diese Zustandsänderung heißt daher auch isentropische Zustandsänderu

Aus der I. Hauptgleichung ergibt sich folgendes. Da

$$dQ = dU + A dL = 0$$

ist, so muß

$$dU = -A dL$$

oder

$$dL = -\frac{dU}{A} = -\frac{c_v \cdot dT}{A}$$

sein, d. h. die äußere Arbeit $dL$ wird nur durch eine Veränderung (Verri gerung) der inneren Arbeit gewonnen, oder die Arbeitsleistung geschieht a Kosten der inneren Arbeit oder, was hier dasselbe sagen will, auf Kosten d Temperatur. Mit einem Arbeitsgewinn durch adiabatische Ausdehnung ein Gases ist somit eine Temperaturabnahme und umgekehrt: mit einer Temperatu zunahme durch adiabatische Kompression eines Gases ein Arbeitsverlust verbunde

Aus der I. Hauptgleichung folgte oben

$$c_v dT = -Ap \cdot dv \quad ,$$

oder da nach (3)

$$pv = RT \text{ und } p = \frac{RT}{v}$$

ist,

$$c_v dT = -A \cdot RT \cdot \frac{dv}{v} \quad ,$$

also

$$c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -AR \int_{v_1}^{v_2} \cdot \frac{dv}{v} \quad ,$$

mithin

$$c_v \cdot [\ln T_2 - \ln T_1] = -AR[\ln v_2 - \ln v_1]$$

oder

$$c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = -AR \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} \quad , \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{AR}{c_v} \ln \frac{v_1}{v_2} \quad .$$

Nun ist aber nach (5)

$$AR = c_p - c_v = \varkappa \cdot c_v - c_v = (\varkappa - 1) \cdot c_v \quad ,$$

also

$$\frac{AR}{c_v} = \varkappa - 1 \quad ,$$

folglich

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (\varkappa - 1) \cdot \ln \frac{v_1}{v_2} \quad ,$$

und daher

(31) $$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1} \quad .$$

Aus der Gleichung (3) folgt ferner durch Differentieren:

$$pdv + vdp = RdT \quad .$$

Man kann also auch schreiben:

$$c_v \cdot dT = \frac{pdv + vdp}{R} \cdot c_v \quad .$$

Die I. Hauptgleichung in der obigen adiabatischen Form lautet also dann

$$c_v \frac{pdv + vdp}{R} = -Apdv \quad .$$

In Kombination mit Gleichung (5) ergibt sich hieraus durch Eliminieren von $AR$ und Integration das sogenannte POISSONsche oder potenzierte MARIOTTEsche Gesetz für die adiabatische Druck- und Volumbeziehung

$$p_1 v_1^{\varkappa} = p_2 v_2^{\varkappa} \quad .$$

Aus diesem und der Zustandsgleichung

$$p_1 v_1 = R T_1 \quad \text{und} \quad p_2 v_2 = R T_2$$

und Gleichung (31) folgt somit endlich

(32) $$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}} \quad .$$

Aus der Hauptgleichung I. folgt ferner

$$A \cdot L = -(U_2 - U_1) = U_1 - U_2 = c_v (T_1 - T_2) \quad ,$$

also

$$L = \frac{c_v}{A} \cdot (T_1 - T_2) = \frac{R}{\varkappa - 1} (T_1 - T_2)$$

und da

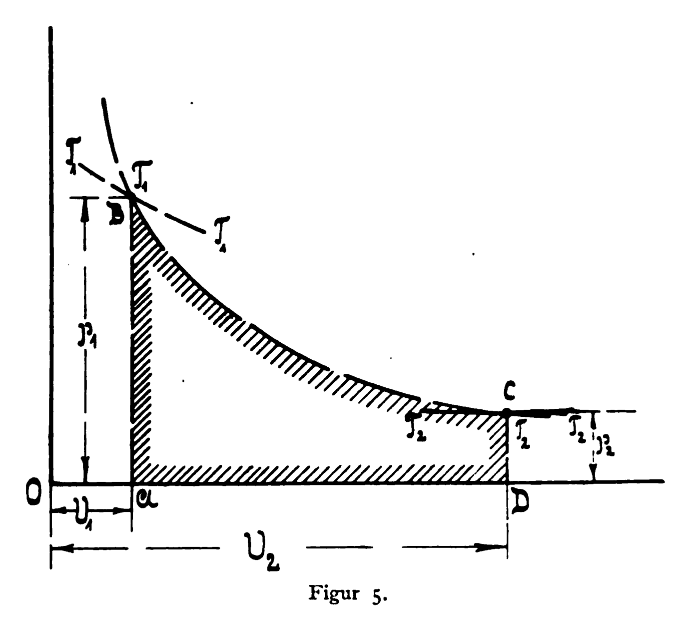
$$R = \frac{p_1 v_1}{T_1}$$

ist,

$$(33)\quad \begin{cases} L = \dfrac{p_1 v_1}{\varkappa - 1}\left(\dfrac{T_1 - T_2}{T_1}\right) = \dfrac{p_1 v_1}{\varkappa - 1}\left(1 - \dfrac{T_2}{T_1}\right) \\ \quad = \dfrac{p_1 v_1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\dfrac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa - 1}\right]. \\ \quad = \dfrac{p_1 v_1}{\varkappa - 1}\left[1 - \left(\dfrac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\varkappa - 1}{\varkappa}}\right]. \end{cases}$$

Hieraus ergibt sich also die von 1 kg eines Gases (Luft oder dergl.) entsprechend der Temperaturänderung $T_2 - T_1$ adiabatisch verrichtete oder (bei Kompression) verbrauchte, äußere Arbeit in mkg, worin $v_1$ das Volumen eines kg dieses Gases bezeichnet und $p_1$ den Druck in kg/qm, falls $v_1$ in cbm angegeben wird.

Graphisch läßt sich diese Zustandsänderung genau ebenso wie die isothermische Zustandsänderung darstellen, wie es in Figur 5 geschehen ist.




Figur 5.

Die Kurve $BC$ stellt die adiabatische oder isentropische Zustandsänderung dar, wobei der Körper, infolge der Abnahme seiner inneren Arbeit, von der Temperatur $T_1$ auf $T_2$ sinkt, die adiabatische Kurve verläuft also stets zwischen zwei Isothermen, derjenigen von $T_1$ und derjenigen von $T_2$, und ist steiler als beide Kurven, da sie andernfalls mit einer der beiden Kurven zusammenfallen müßte, woraus folgt, daß sich bei ihr die Druckänderung mit zunehmendem Volumen rascher als bei der Isotherme vollziehen muß, was ja auch ohne weiteres aus den Gleichungen der beiden Zustandsänderungen

$$p \cdot v = \text{konst. bei der Isotherme}$$

und

$$p \cdot v^{\varkappa} = \text{konst. bei der Isentrope, da } \varkappa > 1 \text{ ist,}$$

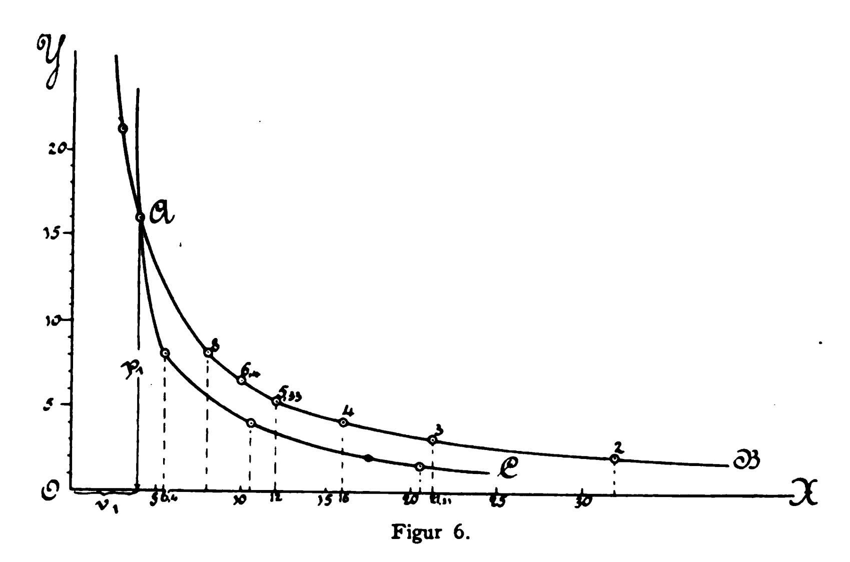
ergibt.

Im ersten Falle wird z. B. bei der Ausdehnung des Volumens auf das Doppelte bezw. Dreifache der Druck $^1/_2$ bezw. $^1/_3$ des Anfangsdruckes, während im zweiten Falle aus der Beziehung

$$v^{\varkappa} = \frac{C}{p} \quad \text{und} \quad v = \left(\frac{C}{p}\right)^{\frac{1}{\varkappa}} = \frac{C^{\frac{1}{\varkappa}}}{p^{\frac{1}{\varkappa}}} = \frac{C_1}{p^{\frac{1}{\varkappa}}}$$

folgt, daß bei doppeltem und dreifachem Volumen der Druck kleiner, als $^1/_2$ bezw. $^1/_3$ des Anfangsdruckes wird.

In Figur 6 sind mit $AB$ und $AC$ diese beiden von derselben Temperatur $T$ ausgehenden Kurven dargestellt, letztere für den Exponenten $\varkappa = 1{,}41$ (atmosphärische Luft). In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Werte für




Figur 6.

einen Anfangszustand $p_1 \cdot v_1 = 64$, oder $p_1 = 16$, $v = 4$ enthalten. Dieselbe zeigt ebenso wie der Vergleich der beiden Kurven den Unterschied in den Druck- und Volumverhältnissen bei beiden Zustandsänderungen sehr deutlich.

Während bei der Isotherme $AB$ der Druckstufe $^1/_4$ das vierfache Volumen und bei derjenigen $^1/_{10}$ das Zehnfache des Volumens entspricht, ist bei der Adiabate $AC$ im ersten Falle das Volumverhältnis nur 2,67 fach und im letzteren nur 5,12 fach, also nahezu nur die Hälfte wie bei der Isotherme.

Tabelle.

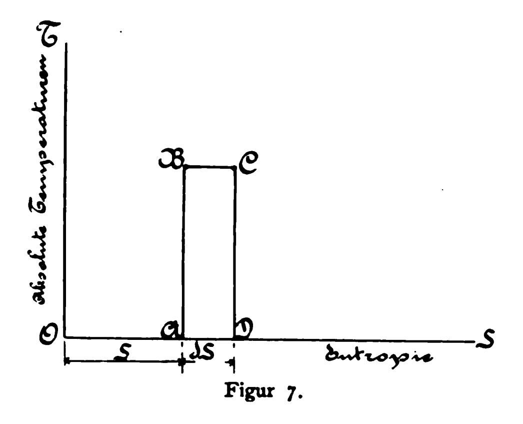
Anfangszustand: $p_1 = 16$ kg/qcm, $v_1 = 4$ cbcm.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | $\frac{p_1}{p_2}$ = | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 | |
| 2. | $\frac{p_2}{p_1}$ = | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{6}$ | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{10}$ | |
| 3. | $p_2$ = | 8 | 5,33 | 4 | 2,66 | 2 | 1,6 kg/qcm | |
| 4. | $\frac{v_2}{v_1}$ = | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 10 Isotherme | |
| 5. | $v_2$ = | 8 | 12 | 16 | 24 | 32 | 40 cbcm, Isotherme | |
| 6. | $\frac{v_2}{v_1}$ = | 1,6 | 2,18 | 2,67 | 3,56 | 4,37 | 5,12 | Adiabate, Isentrope |
| 7. | $v_2$ = | 6,4 | 8,72 | 10,68 | 15,24 | 17,48 | 20,48 | cbcm |

### 5. Zustandsänderung nach dem Temperatur-Entropiediagramm.

Während bei den bisher behandelten Zustandsänderungen stets das Verhalten der Drücke und Volumina zueinander, also die Funktion $p = f(v)$, graphisch dargestellt war, läßt sich auch ein Diagramm mit Vorteil benutzen, in welchem die Funktion des zweiten Hauptsatzes zur Darstellung gelangt, als $T = f(S)$. In demselben werden daher, — genau wie bei den früheren Diagrammen die Drücke — die Temperaturen als Ordinaten und — wie bei den früheren Diagrammen die Volumina — die Entropien als Abszissen angenommen.

In Figur 7 ist zunächst ein solches Diagramm für den Fall der isothermischen Zustandsänderungen dargestellt. Da hierbei $T$ konstant bleibt, so wird die obere Begrenzungslinie $BC$ des Diagramms eine, zur Abszissenachse parallele sein, und die Fläche $ABCD$ die Größe der Wärmezufuhr $dQ$ bei der Zustandsänderung repräsentieren, da



Figur 7.

$$\frac{dQ}{T} = dS, \text{ also } T \cdot dS = dQ$$

ist, $TdS$ aber die Fläche $ABCD$ darstellt.

Im Druckvolumdiagramm, auch Arbeitsdiagramm genannt, würde dieselbe Fläche eine Arbeitsleistung $dL = p \cdot dv$ darstellen, und, da bei einem idealen Gase $A \cdot dL = A \cdot p \cdot dv = dQ$ ist, so kann man die Analogie beider Diagramme dahin präzisieren, daß das unendlich kleine Flächenteilchen $T \cdot dS$ des Entropiediagramms dem Wärmewert des unendlich kleinen Flächenteilchens — $A \cdot p\,dv$ in W.E. — des Druckvolumdiagramms oder Arbeitsdiagramms entspricht.

Die isentropische oder adiabatische Zustandsänderung wird sich in dieser Darstellung als eine zur Ordinatenachse parallele Linie darstellen (ähnlich Figur 2, Zustandsänderung im Druck-Volum-Diagramm bei konstantem Volumen).

Für die Zustandsänderungen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ergeben sich folgende Gleichungen.

Nach Gleichung (26) war zunächst für konstanten Druck

$$Q = c_p (T_2 - T_1)$$

oder

$$dQ = c_p \cdot dT \quad .$$

Nach der II. Hauptgleichung ist aber $dQ$ auch $= T \cdot dS$, folglich

$$c_p \cdot dT = T \cdot dS$$

und

$$dS = c_p \cdot \frac{dT}{T} \quad ,$$

also

$$(34) \qquad S_2 - S_1 = c_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad .$$

Da die Temperatur sich während der Zustandsänderung von $T_2$ auf $T_1$ ändert, so wird die Begrenzungslinie des Diagramms eine Kurve sein und zwar

nach der Funktion der Gleichung (34) eine logarithmische Kurve. Figur 8 stellt die Zustandsänderung dar. Die Fläche *ABCD* repräsentiert die gesamte Entropiezunahme $S_2 - S_1$ zwischen den Temperaturen $T_2$ und $T_1$.

Für konstantes Volumen folgt aus Gleichung (29)

$$Q = c_v (T_2 - T_1)$$

oder

$$dQ = c_v dT \quad ,$$

also ebenso wie oben

$$T \cdot dS = c_v \cdot dT \quad ,$$

$$dS = c_v \frac{dT}{T}$$

und

(35) $$S_2 - S_1 = c_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad .$$

Die *S*-Funktion unterscheidet sich also von derjenigen bei konstantem Druck nur durch den konstanten Wert der spezifischen Wärme $c_v$, ihre Form wird daher dieselbe wie bei der Zustandsänderung bei konstantem Drucke sein, und das Diagramm ebenfalls durch eine logarithmische Linie begrenzt sein wie in Figur 8.

Die vorstehenden Kurven und Diagramme Entropiediagramme) veranschaulichen somit in sehr einfacher Weise die Verhältnisse zwischen den Temperaturen und zugehörigen Entropien und sind für viele Zwecke den Druckvolum- oder Arbeitsdiagrammen vorzuziehen.

Figur 8.

## § 3. Von den Kreisprozessen in den Wärmekraftmaschinen und ihren Wirkungsgraden.

Bei allen Wärmekraftmaschinen — mit Ausnahme der Dampf- und Gasturbinen — wird in einem geschlossenen Zylinder eine bestimmte Gas- (oder Dampf-)menge durch Wärmezufuhr zur Ausdehnung gebracht, wobei sich ein, in dem Zylinder gasdicht angeordneter, scheibenförmiger Körper, ein Kolben, fortbewegt und hierbei eine bestimmte, nach außen durch eine Kolbenstange abgegebene Arbeit leistet. Das eingeschlossene Gas- oder Dampfvolumen wird hierbei einer Änderung seines physikalischen (in einzelnen Fällen auch seines chemischen) Zustandes unterworfen, welche Änderung — Zustandsänderung — also im allgemeinen eine Änderung seines Druckes, seiner Temperatur und seines Volumens zur Folge hat oder bedingt.

Ist der Kolben in seiner äußersten Stellung angelangt, so muß er, damit eine neue Arbeitsleistung vollführt werden kann, in seine Anfangsstellung zurückgeführt werden. Es wird hierbei also eine Wiederverkleinerung des Volumens auf das anfängliche Volumen und eine Änderung des Druckes und der Temperatur erfolgen müssen.

Der im Zylinder enthaltene Körper, welcher dieser Aufeinanderfolge von Zustandsänderungen ausgesetzt war, heißt der vermittelnde Körper. Derselbe durchläuft somit bei dem Hin- und Rückgang des Kolbens eine Reihe von Zuständen.

Denkt man sich zunächst einmal die Zustandsänderungen beim Rückgange

des Kolbens zeitlich und räumlich genau gleich jenen, welche er beim Hingange durchgemacht hatte, so würde er genau in denselben Anfangszustand zurückkehren, den er verlassen hat, und zwar auf demselben Wege oder in derselben Art und Weise. Wäre z. B. der Anfangszustand in dem Druckvolumdiagramm durch die Linie $AB$ (Figur 5) dargestellt, so daß also sein Anfangszustand durch $p_1$, $V_1$ und $T_1$ bestimmt wäre, und läßt man die Ausdehnung nach einem vorläufig nicht näher zu bestimmenden Gesetze vor sich gehen, welches durch die Kurve $BC$ dargestellt sein möge, so soll er am Ende des Kolbenhubes in $C$ den physikalischen Zustand $p_2$, $V_2$ und $T_2$ angenommen haben. Der Weg des Überganges von $B$ nach $C$ ist somit durch die Kurve $BC$ (z. B. eine Isotherme oder eine Adiabate oder eine beliebige, polytropische Kurve) bestimmt. Die auf diesem Wege geleistete Arbeit ist dann, wie im vorigen Abschnitt gezeigt war, durch die Fläche $ABCD$ schaubildlich dargestellt und repräsentiert. Kehrt nun — wie oben zunächst angenommen ist — der Körper in genau gleicher Weise und auf genau demselben Wege in den Anfangszustand zurück, so daß also rückwärts die Druck- und Volumenänderung wieder nach dem durch die Kurve $BC$ dargestellten Gesetze erfolgt, so wird hierzu umgekehrt wieder die Arbeit $DCBA$ verbraucht. Das Resultat dieses Hin- und Herganges oder — wie man einen solchen Doppelprozeß auch nennt — einer solchen Periode ist somit gleich Null, d. h. es ist keine Arbeit gewonnen, vielmehr ist die gesamte. beim ersten Hube — Hingang — gewonnene Arbeit beim zweiten Hube — Rückgang — zur Kompression des eingeschlossenen Gasvolumens vom Endzustand $p_2 V_2 T_2$ auf den Anfangszustand $p_1 V_1 T_1$ wieder verbraucht worden. Es ist aber auch keine Wärme verloren gegangen, da bei dem ganzen Prozeß des Hin- und Herganges schliefslich keine Arbeit gewonnen und nach außen abgegeben ist.

Nun soll aber doch durch den Prozeß eine bestimmte Arbeit verrichtet, gewonnen, nach außen abgeleitet werden, womit aber auch nach dem ersten Hauptsatze ein äquivalenter Wärmeverlust verbunden ist. Hieraus folgt ohne weiteres, daß die Rückkehr des vermittelnden Körpers vom Endzustand nach dem Anfangszustand desselben nicht auf demselben Wege erfolgen darf, wie der Hingang, daß ferner zwischen dem die Hingangszustandsänderungen darstellenden Linienzuge und dem die Rückgangszustandsänderungen darstellenden Linienzuge eine bestimmte, endliche Fläche liegen muß, welche die wirklich gewonnene Arbeit darstellt. Die zur Rückführung des eingeschlossenen Volumens in den Anfangszustand erforderliche Arbeit also auch die entsprechende Fläche muß somit kleiner sein, als diejenige, welche beim Hingange geleistet wurde. Die Differenz beider Arbeitsflächen stellt die nutzbare, gewonnene oder nach außen abführbare Arbeitsmenge dar.

Man kann sich diese Art der Reihenfolge der Zustandsänderungen durch das in Figur 9 dargestellte Schaubild mit den Volumgrößen als Abscissen und den Drücken als Ordinaten versinnbildlichen.

Der Hingang erfolgt, wie man der Einfachheit halber jetzt sagen kann, auf dem Wege von $A$ über $B$ nach dem Endpunkt $C$, die Rückkehr auf dem Wege von $C$ über $D$ nach dem Ausgangspunkte $A$. Die beim Hingang geleistete Gesamtarbeit ist durch die Fläche $HABCE$, die beim Rückgang geleistete Arbeit durch die Fläche $ECDAH$ repräsentiert, so daß die Differenz beider Flächen, die Fläche $ABCD$ die wirklich gewonnene Arbeit $L$ repräsentiert, oder $Q = A \cdot L$ den dieser Arbeit entsprechenden Verbrauch an Wärme.

Man nennt nun die Reihenfolge der Zustandsänderungen, welche von der im Zylinder eingeschlossenen Gas- (oder Dampf-)menge bei einem solchen Hin- und Rückgang oder während einer Periode durchlaufen und durch den Kurvenzug $ABCD$ dargestellt wird, einen Kreisprozeß.

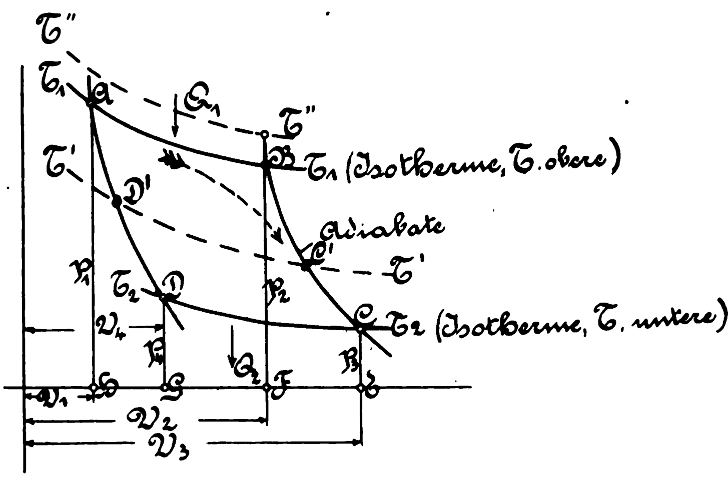
Aus der Figur folgt ohne weiteres, daß die Fläche $ABCD$ auch erhalten werden kann, wenn die Reihenfolge der Zustände umgekehrt wird, d. h. wenn

der Körper zuerst den Weg *ADC* und sodann den Weg *CBA* in der, dem eingezeichneten Pfeile entgegengesetzter Richtung durchlaufen würde. Man nennt diesen Kreisprozeß daher auch insbesondere einen umkehrbaren Kreisprozeß.

Wie vorher ausgeführt war, ist die während des Hinganges zu leistende Gesamtarbeit durch die Fläche *HABCE* repräsentiert, die auf dem Rückwege zu leistende Arbeit durch die Fläche *ECDAH*. Diesen beiden Arbeitsflächen müssen natürlich auch bestimmte Wärmemengen entsprechen. Bezeichnet man die erstere Fläche mit $L'$, die entsprechende Wärmemenge mit $Q_1 = A \cdot L'$, die zweite Fläche bezw. Wärmemenge mit $L''$ bezw. $Q_2 = A \cdot L''$, so folgt ohne weiteres

$$L = L' - L'' \quad \text{und} \quad Q = A \cdot L' - A \cdot L'' = Q_1 - Q_2 \quad .$$

Hieraus ergibt sich aber sofort, daß die bei einem Kreisprozeß zugeführte Wärme nicht $Q$, sondern $Q_1$ war, daß ferner die Wärmemenge $Q_2$ für die Arbeitsleistung verloren oder abgeführt war, und daher nur die Differenz beider Wärmemengen $Q = Q_1 - Q_2$ in nutzbare oder gewonnene Arbeit verwandelt war.




Figur 9.

Aus dem soeben Gesagten ergeben sich ohne weiteres die folgenden, außerordentlich wichtigen Schlüsse.

1. Da die gewonnene Arbeitsfläche bezw. ihr Wärmewert immer nur die Differenz zweier Arbeitsflächen bezw. zweier Wärmemengen darstellt, so ist es unmöglich, die ganze, von außen zugeführte Wärme in nutzbare Arbeit zu verwandeln oder zu gewinnen.

2. Die nutzbar gemachte Arbeit ist um so größer, je kleiner die abgeführte Wärmemenge $Q_2$ ist. Dies ergibt sich aus folgendem.

Da das Verhältnis $\frac{Q}{Q_1}$, d. h. das Verhältnis der nutzbar gemachten Wärme zu der gesamten zugeführten Wärme den wirklichen Nutzeffekt oder den thermischen Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine darstellt, so ist sofort klar, daß derselbe umso größer ist, je größer $Q$ gegenüber $Q_1$ ist, oder da $Q = Q_1 - Q_2$ ist, je kleiner $Q_2$ ist. Man bezeichnet diesen Wirkungsgrad mit $\eta_t$ und schreibt ihn

$$(36) \qquad \eta_t = \frac{Q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad .$$

Über die Art des Verlaufes der Zustandsänderungen in Figur 9 war bisher nichts ausgeführt worden.

Es ist jedoch ohne weiteres klar, daß es nicht ganz gleichgültig sein kann wie dieselben erfolgen und daß es unter den verschiedendsten Möglichkeiten den Weg *ABCD* zu durchlaufen oder den Kreisprozeß durchzuführen, jedenfalls eine geben muß, welche die günstigste und vorteilhafteste Wärmeausnutzung, als auch den größten thermischen Wirkungsgrad ergibt.

Betrachten wir die im früheren Abschnitt besprochenen verschiedenen Zustandsänderungen, so ist es die isothermische Zustandsänderung, welche in erster Linie die Beachtung verdient. Bei ihr wird ja, wie nachgewiesen war, alle von außen zugeführte Wärme in Arbeit verwandelt.

Es sei nun in Figur 9 der Anfangszustand im Zylinder durch die Linie *HA* dargestellt, welchem Zustand das Volumen $V_1$, die (absolute) Temperatur $T_1$ und der Druck $p_1$ entspreche.

Da nun die Wärmezufuhr ($Q_1$) bei konstanter Temperatur erfolgen soll, so wird die Zustandsänderung während derselben auf dem Wege *AB* erfolgen, d. h. auf einer durch den Punkt *A* gelegten Isotherme. Ist der Kolben im Punkte *B* angelangt, so soll die Wärmezufuhr beendet sein. Das eingeschlossene Gas hat aber noch einen Druck $p_2$, welcher höher ist, als der äußere Druck und es wäre höchst unökonomisch, diesen Drucküberschuß unausgenutzt zu lassen. Vielmehr muß das eingeschlossene Gasvolumen sich jetzt noch weiter bis zur Endstellung *C* des Kolbens ausdehnen. Fragt man sich nun wieder, welches die günstigste Möglichkeit für diese Zustandsänderung zwischen den Punkten *B* und *C* ist, so ergibt sich hierfür nach dem früheren, daß es diejenige ist bei welcher gar keine Wärme verloren geht und die äußere Arbeitsleistung lediglich auf Kosten der inneren Arbeit vor sich geht, also die adiabatische oder isentropische Zustandsänderung. Die Linie *BC* wird somit eine vom Punkte *B* nach *C* gelegte Adiabate sein. Da hierbei die äußere Arbeitsleistung nur auf Kosten der inneren Arbeit erfolgt, so wird notwendig hiermit eine Abnahme der inneren Arbeit, also eine Temperaturerniedrigung verbunden sein. Im Endzustand *C* hat der Körper somit die Temperatur $T_2$, das Volumen $V_3$ und den Druck $p_3$ erreicht.

Damit nun eine nutzbare Arbeitsleistung überhaupt möglich ist, muß der Körper auf einem anderen Wege in den Anfangszustand zurückgeführt werden und muß der rückläufige Linienzug unterhalb des beim Hingang beschriebenen Linienzuges liegen.

Zweifellos ist, da das Volumen wieder kleiner wird, hiermit eine Drucksteigerung verbunden, d. h. es muß von *C* nach dem Anfangszustand hin eine Kompression stattfinden. Die hierzu erforderliche Arbeit wird aber dann am kleinsten sein, wenn keine Arbeit außerdem noch zur Temperatursteigerung verbraucht wird, also verloren geht. Dies ist jedoch nur möglich, wenn die Kompression isothermisch, d. h. bei konstanter Temperatur erfolgt, wozu also eine bestimmte Wärmemenge abgeführt werden muß. Vom Punkte *C* bis zum Punkte *D* geht somit der Körper auf einer, durch den Punkt *C* gelegten unteren Isotherme bei der Temperatur $T_2$ entlang. Auf diesem Wege wäre es jedoch niemals möglich, den Anfangszustand zu erreichen, da dieser ja auf einer höheren Temperaturstufe $T_1$ liegt. Es ist daher schließlich noch eine weitere Kompression auszuführen (von *D* nach *A*), bei welcher der Körper von der Temperatur $T_2$ auf die Temperatur $T_1$ gebracht wird. Hierfür wird am vorteilhaftesten unter allen nur denkbaren Zustandsänderungen eine adiabatische gewählt werden, da bei ihr die ganze äußere Arbeit in innere Arbeit, also Erhöhung der Temperatur umgesetzt wird, und auch keinerlei Wärmeverlust mit ihr verbunden ist. Die Kurve *AD* wird somit eine durch den Anfangspunkt *A* gelegte Adiabate sein und Punkt *D* daher der Schnittpunkt dieser Kurve mit der unteren Isotherme $T_2$ sein.

Aus dem Gesagten folgt somit, daß der denkbar günstigste oder vorteilhafteste Kreisprozeß jener sein wird, welcher sich zwischen dem Anfangs- und Endpunkt $A$ und $C$ auf zwei Isothermen, $AB$ und $CD$, und zwei Adiabaten, $BC$ und $DA$ bewegt.

Dieser Kreisprozeß spielt in der Wärmetheorie eine wichtige Rolle, da er der denkbar vollkommenste ist, und heißt nach seinem Erfinder der CARNOTsche Kreisprozeß.

Die einzelnen Arbeitsflächen, aus welchen sich die Gesamtarbeitsfläche zusammensetzt, sind hierbei folgende:

1. Bei der isothermischen Expansion vom Volumen $V_1$ auf $V_2$, Figur 9, wird die (absolute) Arbeitsfläche

$$L_1 = HABF \quad ,$$

2. bei der adiabatischen Expansion vom Volumen $V_2$ auf $V_3$ die (absolute) Arbeitsfläche

$$L_2 = FBCE$$

gewonnen,

3. bei der isothermischen Kompression vom Volumen $V_3$ auf $V_4$ die (absolute) Arbeitsfläche

$$L_3 = ECDG \quad \text{und}$$

4. bei der adiabatischen Kompression vom Volumen $V_4$ auf das Anfangsvolumen $V_1$ die (absolute) Arbeitsfläche

$$L_4 = DGHA$$

verbraucht, mithin ist die in nutzbare Arbeit verwandelte Wärme durch die Fläche

$$L = (L_1 + L_2) - (L_3 + L_4) = \text{Fläche } ABCD$$

dargestellt, wie oben ebenso aus der Differenz der Wärmemengen $Q_1$ und $Q_2$ bezw. der ihnen äquivalenten Arbeitsflächen gefunden war.

Aus der Figur folgt ohne weiteres auch, daß, wenn die adiabatische Zustandsänderung nicht bis zur unteren Grenztemperatur $T_2$ sondern nur bis $T'$ ausgeführt wird, die nutzbare Arbeitsfläche nur $ABC'D'$ ist, also um den Betrag $C'CDD'$ kleiner ist.

Beginnt umgekehrt der Kreisprozeß nicht bei der oberen Grenztemperatur $T_1$, sondern bei der höheren Temperatur $T''$, so wird die nutzbare Arbeitsfläche um den zwischen $T_1$ und $T''$ liegenden Flächenstreifen größer.

Die Hauptbedingung für die möglichst günstige Ausnutzung der verfügbaren Wärme läßt sich in folgenden Worten ausdrücken:

„Man muß suchen, die Wärme bei der größtmöglichen Temperatur zuzuführen und bei der kleinstmöglichen Temperatur abzuführen“, oder mit anderen Worten:

„Für eine bestimmte bei gegebener Temperatur verfügbare Wärmemenge oder (mechanisch ausgedrückt) für ein bestimmtes Wärmegewicht, ist die erzielte Leistung dem Temperaturunterschied oder (mechanisch ausgedrückt) dem Temperaturgefälle direkt proportional.“

Diese Einführung der bei hydraulischen Motoren üblichen mechanischen Ausdrucksweise in die Wärmelehre stammt von ZEUNER und vereinfacht das Verständnis außerordentlich.

Wie bei den hydraulischen Motoren die Arbeit bei einer bestimmten, in der Zeiteinheit verfügbaren Wassermenge, also auch einem bestimmtem Wassergewicht, um so größer ist, je größer das disponible Gefälle zwischen Ober- und

Unterwasserspiegel ist, so ist auch die mit einer bestimmten Wärmemenge (z. B. einer Kalorie, welche in der Zeiteinheit zur Nutzbarmachung zu Gebote steht. mögliche Arbeit um so größer, je höher die Anfangstemperatur und je niedriger die Endtemperatur ist, zwischen welchen beiden sich der Kreisprozeß vollzieht. Bezeichnet z. B. $P$ ein bestimmtes Wassergewicht in kg, welches einen Motor in einem Zeitabschnitt z. B. 1 Sek. zufließt, $h_1$ die Höhe des Oberwasserspiegels, $h_2$ diejenige des Unterwasserspiegels, $h_1 - h_2$ also das disponible Gefälle in m, so ist die disponible Arbeit $L$

$$L = G(h_1 - h_2) \quad .$$

Eine Gleichung von ganz ähnlicher Form ist die von CARNOT für die disponible Leistung seines CARNOTschen Kreisprozesses aufgestellte Gleichung. Diese disponible Leistung ist z. B. bei den Grenztemperaturen $T_1$ und $T_2$ (worin $T_1 > T_2$):

$$L = \frac{1}{A} \cdot \frac{Q_1}{T_1}(T_1 - T_2) \quad .$$[1]

Hierin ist, ähnlich wie bei den Wassermotoren $G$ das Wassergewicht darstellt, $\frac{Q_1}{A \cdot T_1}$ das disponible Wärmegewicht und $T_1 - T_2$ das Temperaturgefälle.[2] Der thermische Wirkungsgrad folgt aus der vorstehenden Gleichung zu:

$$\eta_t = \frac{A \cdot L}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad . \tag{37}$$

Da nach Gleichung (36)

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

war, so folgt aus beiden Gleichungen:

$$1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \text{oder} \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

und

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{oder} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad ,$$

welche Gleichung bereits oben (p. 18, Gleichung 17) als für den vollkommenen Kreisprozeß gültig angegeben war.

Der vorstehend angegebene thermische Wirkungsgrad gilt, wie vorausgesetzt war, für einen vollkommenen Kreisprozeß.

Die in den modernen Wärmekraftmaschinen durchgeführten Kreisprozesse sind jedoch weit davon entfernt, solche vollkommene Kreisprozesse zu sein, da infolge der unvermeidlichen Wärmeverluste und sonstiger Unvollkommenheiten weder vollkommene adiabatische noch isothermische Zustandsänderungen ausgeführt werden können. Andererseits sind auch die Verbrennungen nie vollkommen und endlich sind die inneren Arbeitsverluste in den Maschinen unvermeidlich.

Aus den Grenztemperaturen allein, welche gleichfalls beschränkt sind, lassen sich die folgenden, theoretisch möglichen, größten thermischen Wirkungsgrade berechnen.

### A. Für Dampfmaschinen.

Die obere Temperaturgrenze ist bei denselben bestimmt durch die Widerstandsfähigkeit der Metalle der Dampfkessel, und durch die höchste zulässige Tempe-

[1] Vergl. WEYRAUGH, Grundriß der Wärmetheorie, 1905. p. 96 ff. — [2] ZEUNER, Techn. Thermodynamik, I, 1900. p. 51.

ratur, bis zu welcher die gegenwärtig zur Verfügung stehenden Schmiermittel der Dampfzylinder verwendbar sind, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Bei 500° C (773 abs.) werden die Kesselbleche bereits dunkelrotglühend.

Gegenwärtig sind die höchsten Dampfdrücke, mit welchen Kriegsschiffsverbundmaschinen betrieben werden, wohl 18 Atmosphären. Auf der Düsseldorfer Ausstellung des Jahres 1902 war jedoch ein Kessel der Firma SCHULZ-KNAUTH in Essen für die Germaniawerft in Kiel ausgestellt, welcher für einen Dampfdruck von 25 Atmosphären gebaut war. Die den verschiedenen üblichen Dampfdrücken entsprechenden Temperaturen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Dampfdruck in Atm. oder kg/qcm | Dampftemperatur | |
|---|---|---|
| | ° Cels. | absolut ($T$) |
| 8 | ~ 170 | 443 |
| 10 | ~ 179 | 452 |
| 12 | ~ 187 | 460 |
| 15 | ~ 197 | 470 |
| 18 | ~ 206 | 479 |
| 25 | ~ 220 | 493 ~ 500 |

Als untere Grenztemperaturen gelten

für Maschinen ohne Kondensation 100° C (373° abs.)
" " mit " ~ 40° C (313° abs.).

Man erhält hieraus folgende thermischen Wirkungsgrade:

| Dampfdruck Atm. | ohne Kondensation $\eta_t$ | mit Kondensation $\eta_t$ |
|---|---|---|
| 8 | 0,158 ~ 16 % | 0,293 ~ 29,5 % |
| 10 | 0,175 = 17,5 % | 0,308 ~ 31 % |
| 12 | 0,19 = 19 % | 0,32 = 32 % |
| 15 | 0,207 ~ 21 % | 0,334 ~ 33,5 % |
| 18 | 0,222 ~ 23 % | 0,346 ~ 35 % |
| 25 | 0,254 ~ 25,5 % | 0,374 ~ 37,5 % |

Ganz anders stellt sich aber die Berechnung, wenn man von den wirklichen Dampfverbrauchszahlen der besten modernen Dampfmaschinen ausgeht.

Rechnet man den Gesamtdampfverbrauch (einschließlich aller Kondensationsverluste) für eine $PS_i$-Stunde (indizierte Pferdestärkenstunde) zu 4,5 kg, so ergibt sich für normale bezw. besonders günstige Verhältnisse folgendes:

$$1 \text{ PS-Stunde} = 75 \times 60 \times 60 = 270000 \text{ mkg} \quad ,$$

also der entsprechende Wärmewert

$$AL = \frac{270000}{424} \sim 635 \text{ W.E.} \quad .$$

1 kg Steinkohle gibt nun theoretisch bei vollkommener Verbrennung ~ 8000 W.E. ab.

Rechnet man die Verdampfungsziffer für 1 kg Steinkohle, d. h. das Wassergewicht in kg, welches es zu verdampfen vermag zu 7,5 kg Dampf (normal) bezw. 8,5 (im Maximum), so sind für 1 PS-Stunde, für 4,5 kg Dampf

$$\frac{4{,}5}{7{,}5} = 0{,}60 \quad \text{bezw.} \quad \frac{4{,}5}{8{,}5} = 0{,}53 \text{ kg}$$

Steinkohle erforderlich.

Hieraus folgt der thermische Wirkungsgrad zu

$$\eta_t = \frac{635}{0{,}6 \cdot 8000} = 0{,}132 \sim 13\,\%$$

bis

$$\eta_t = \frac{635}{0{,}53 \cdot 8000} = 0{,}15 \sim 15\,\% \quad ,$$

welche Werte fast nur die Hälfte der obigen Werte sind.

### B. Für Explosionskraftmaschinen.

Die obere Temperaturgrenze liegt hier wesentlich höher, die untere bedeutend tiefer.

Setzt man für $t_1$ 1500 — 2000°, also für $T_1 = 1773 - 2273°$ absolut und für $t_2$ die äußere Lufttemperatur ein, also etwa $t_2 = 10 - 20°$, also $T_2 =$ 283 — 293° absolut, so folgt im günstigsten Falle

$$\eta_t = \frac{2273 - 283}{2273} = 0{,}87 \text{ oder } 87\,\% \quad .$$

Geht man jedoch auch hier wieder von den wirklichen Verhältnissen aus, welche durch Versuche ermittelt sind, so ergeben sich wesentlich niedrigere Zahlen.

WEYRAUCH gibt hierfür folgende Werte an:

Bei Petroleumkraftmaschinen (mit $BH$[1] = 3200 W.E. für 1 Stundennutzpferdestärke, z. B. 0,32 kg Petroleum von 10000 W.E. Heizwert für 1 kg)

$$\eta_t = 0{,}20 \quad .$$

Bei Leuchtgasmaschinen (mit $BH = 2500$ W.E. für 1 Stundennutzpferdestärke, z. B. $B = 0{,}48$ cbm Leuchtgas von $H = 5000$ W.E. Heizwert für 1 cbm)

$$\eta_t = 0{,}27 \quad .$$

Beim Dieselmotor (mit $BH = 2150$ W.E. für 1 Stundennutzpferdestärke z. B. $B = 0{,}215$ kg Petroleum bei $H = 10000$ W.E. Heizwert für 1 kg)

$$\eta_t = 0{,}30 \quad .$$

Wie hieraus ersichtlich, betragen diese Werte nur $^1/_4$ bis $^1/_3$ des oben berechneten theoretischen, thermischen Wirkungsgrades, was in der Unvollkommenheit des Kreisprozesses, den zahlreichen Wärmeverlusten (durch Strahlung und Leitung, an das Kühlwasser dieser Maschinen und in den abziehenden Verbrennungsprodukten, den Auspuffgasen) seinen Grund hat.

Immerhin sind diese Wirkungsgrade wesentlich höher als bei den besten Dampfmaschinen, und sie zeigen, daß die Verbrennungskraftmaschinen auf dem Wege zur vollkommenen Ausnutzung der disponiblen Wärmeenergie einen wesentlichen Fortschritt darstellen.

---

[1] WEYRAUCH, Grundriß der Wärmetheorie, I. Hälfte. Stuttgart. 1905. p. 89. Hierin bedeuten $B$ die Einheiten Brennstoff mit einem Heizwert von $H$ Kalorieen für die Einheit (z. B. das kg bei festen Brennstoffen, den cbm bei gasförmigen Brennstoffen, das Liter bei flüssigen Brennstoffen).

# II. Teil.

# Die Kraftmaschinen.

Wie oben ausgeführt ist, hat jede Maschine den Zweck, bestimmte Bewegungen auszuführen und mechanische Arbeit zu leisten. Diese mechanische Arbeit kann jedoch wieder dazu dienen, einen bestimmten mechanischen Arbeitsprozeß zu verrichten, welcher entweder eine Ortsveränderung oder eine Formveränderung irgend eines Körpers bezweckt. Man nennt eine solche Maschine speziell eine Arbeitsmaschine. Die zu ihrem Betriebe erforderliche mechanische Arbeit muß ihr jedoch von außen zugeführt werden. Hierzu dient die Kraftmaschine, d. h. jede Maschine, welche die in der Natur vorhandene, oben erwähnte potentielle Energie oder die Naturkräfte in mechanische Arbeit umzusetzen vermag. Ein sehr einfaches Beispiel läßt den Unterschied sofort erkennen. Es ist nicht möglich, eine Gattersäge oder einen Mahlgang oder eine Presse oder eine Bohrmaschine oder einen Webstuhl, kurz, irgend eine beliebige Arbeitsmaschine direkt dadurch zu betreiben, daß man dieselbe auf einen Dampfkessel setzt oder sie in einen Wasserlauf hineinbringt, vielmehr muß als Zwischenglied im ersteren Falle die Dampfmaschine, im letzteren das Wasserrad oder die Turbine eingeschaltet werden, Maschinen, welche derartig konstruiert sind, daß sie imstande sind, die äußeren Naturkräfte, z. B. die Dampfkraft, die Wasserkraft in sich aufzunehmen und die hierdurch erzeugte mechanische Arbeit — allerdings mit einem gewissen Verlust, dem Eigenwiderstand der Maschine — an die erstgenannte Arbeitsmaschine zu ihrem Betriebe abzugeben. Man unterscheidet demnach die beiden großen Hauptklassen von Maschinen: Kraftmaschinen und Arbeitsmaschinen. Im folgenden sollen zunächst die ersteren behandelt werden.

Wie bereits erwähnt, unterscheidet man, nach den in diesen Maschinen wirksamen Naturkräften und den treibenden Medien die folgenden drei Hauptklassen:

1. Die Wärmekraftmaschinen.
2. Die Wasserkraftmaschinen.
3. Die Windkraftmaschinen oder Windmotoren.

Von der ersten Klasse ist im allgemeinen folgendes zu bemerken. Zur Umsetzung der durch Verbrennung irgend eines Brennstoffes erzeugten Wärme in mechanische Arbeit wird bei ihnen stets ein vermittelnder Körper auf eine möglichst hohe Temperatur gebracht, damit, wie im vorigen Kapitel nachgewiesen, ein möglichst großer thermischer Wirkungsgrad erzielt wird. Diese vermittelnden Körper sind: bei den Dampfmaschinen der Wasserdampf, bei den Kaltdampfmaschinen und Abwärmekraftmaschinen die Dämpfe irgend einer Flüssigkeit, deren Siedepunkt wesentlich niedriger als derjenige des Wassers liegt, z. B. Ammoniak, schweflige Säure, Kohlensäure usw., bei den Explosionskraftmaschinen ein Gemisch von Luft und brennbaren Gasen oder flüssigen Brennstoffen, nach deren Verbrennung als vermittelnde Körper im wesentlichen Kohlensäure, Stickstoff, Wasserdampf und überschüssige Luft vorhanden sind, während endlich bei den Heißluftmaschinen lediglich Luft als vermittelnder Körper dient. Der wesentliche Unterschied zwischen den genannten vermittelnden Körpern und den durch sie betriebenen Maschinen liegt einmal in den verschiedenen Temperatur- oder

Wärmegefällen bei den verschiedenen Maschinen und sodann in der Art und Weise der Wärmezufuhr an den vermittelnden Körper, welche bei den Dampfmaschinen und Heißluftmaschinen durch eine äußere Wärmequelle erfolgt, ohne daß die Heizgase direkt mit den vermittelnden Körpern in Berührung kommen während bei den Explosionskraftmaschinen die Wärmezufuhr direkt im Arbeitszylinder an die vermittelnden Körper erfolgt.

1. Kapitel.

# Die Dampfkessel.

## § 1. Zweck und Verwendungsgebiete der Dampfkessel.

Die Aufgabe eines jeden Dampfkessels ist die Erzeugung mehr oder minder hoch gespannten Wasserdampfes in einem geschlossenen, aus Metall hergestellten Gefäße zum Zwecke der Wärme- und Kraftaufspeicherung. Diese Aufgabe benötigt zu ihrer Lösung zweierlei:

1. einer Feuerungsanlage, in welcher durch Verbrennung fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe die zur Verdampfung des Wassers notwendige Wärme erzeugt wird und
2. des Dampfkessels, eines aus Eisen- oder Stahlblechen oder Röhren hergestellten Gefäßes, in welchem ein bestimmter, etwa $^2/_3$—$^3/_4$ des ganzen Rauminhaltes einnehmender Raum, der Wasserraum, zur Aufnahme des Wassers, und der übrigbleibende für die Aufnahme der entwickelten Dämpfe bestimmte Raum, der Dampfraum, zu unterscheiden ist.

Die Verwendungszwecke des in den Kesseln erzeugten Dampfes in der chemischen Industrie sind außerordentlich verschiedene und kann man im wesentlichen folgende Hauptanwendungsgebiete desselben unterscheiden:

1. zur Krafterzeugung in Dampfmaschinen,
2. für Kochzwecke in Kochgefäßen aller Art,
3. für Heizungszwecke,
4. zur Erhitzung von Luft in abgeschlossenen Räumen bei Trockenanlagen,
5. zur Sterilisation und Desinfektion,
6. zur direkten Mischung mit festen und flüssigen Körpern zur Herstellung von Lösungen.

Im weiteren Verlaufe der Entwickelungen werden die wichtigsten dieser Verwendungszwecke ihre Besprechung finden.

## § 2. Der Wasserdampf.

Wie aus der Physik bekannt ist, verwandelt sich eine Wassermenge, welcher fortgesetzt Wärme zugeführt wird, bei einer Temperatur von 100° C bei einem äußeren Luftdruck von 760 mm Quecksilbersäule in Dampf. Bei weiterer Wärmezufuhr bleibt bekanntlich die Temperatur des Wassers und des in dem über dem Wasserraume befindlichen Dampfraume vorhandenen Dampfes, sofern der letztere freie Verbindung mit der äußeren Luft besitzt, so lange dieselbe, also 100° C, als noch flüssiges Wasser vorhanden ist. Man nennt diese Temperatur den Siedepunkt des Wassers und einen Dampf, welcher mit flüssigem Wasser bei fortdauernder Berührung im Gleichgewicht bleibt, gesättigten Dampf oder Sattdampf. Findet die Verdampfung dagegen in einem geschlossenen Gefäße statt so wird mit zunehmender Dampfentwickelung in dem für denselben vorhandenen Raum, dem Dampfraume, des Gefäßes der Druck allmählich wachsen, d. h. der Dampf erhält eine bestimmte Spannung. Diese Spannung steht zu der Tempe-

ratur des Dampfes in einem ganz bestimmten Verhältnis, und die Beziehungen beider zueinander sind durch die Untersuchungen von REGNAULT genau festgestellt worden. Eine absolut genaue rationelle Formel für diese Beziehungen ist indessen bisher nicht aufgestellt worden. Mit größter Annäherung gibt das Verhältnis beider jedoch die folgende empirische Formel von SCHLEMÜLLER wieder.[1]

Es ist

$$(38) \qquad \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{6}} = 1 + a_1 \cdot \tau + a_2 \cdot \tau^2 + a_3 \tau^3 + \ldots\ldots \frac{a_s \tau^s}{1 - n \cdot \tau} \quad .$$

Hierin ist $p$ der in Frage stehende Druck für eine bestimmte Temperatur, $p_0$ der Druck des gesättigten Dampfes bei $0^0$, $\tau = \frac{t}{T_0}$, d. h. der Quotient der in Frage stehenden Temperatur durch die absolute Temperatur für $0^0$ C, also $T_0 = 273$, so daß man auch schreiben kann $\tau = \frac{1}{273} \cdot t = \alpha \cdot t$, worin $\alpha$ auch der Ausdehnungskoeffizient des Dampfes ist. $a_1$, $a_2$, $a_3$ usw. sind Versuchskonstanten, und ist auch $n$ aus den Versuchskonstanten bestimmt. Wie genau diese Gleichung dem wirklichen Werte angenähert ist, zeigt die folgende kleine Tabelle:

| Cels. Grade . . . . . . | 0 | 30 | 70 | 100 | 130 | 210 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ (mm Quecksilber nach REGNAULTs Versuchen . . | 4,60 | 31,55 | 233,09 | 760,00 | 2030,28 | 14324,80 |
| $p$ nach der Gleichung . . | 4,60 | 31,54 | 233,09 | 760,00 | 2030,28 | 14324,75 |

Gewöhnlich werden die Beziehungen beider in den sogenannten Dampfdrucktabellen zusammengestellt, welche sich in den physikalischen Lehrbüchern finden.[2]

Die zur Erzeugung des Dampfes erforderliche Wärme ist gleichfalls durch die Versuche von REGNAULT genau bestimmt worden.

Setzt man eine Wassermenge, z. B. von 1 kg von $0^0$ C voraus, welche in Dampf von einer bestimmten Temperatur $t_d$ verwandelt werden soll, so hat man zwei Wärmemengen zu unterscheiden:

1. diejenige Wärmemenge $q$, die sogenannte Flüssigkeitswärme, welche erforderlich ist, um das Kilogramm Wasser von $0^0$ auf $100^0$ C zu erwärmen und
2. die Wärmemenge $r$, die sogenannte Verdampfungswärme, welche erforderlich ist, um das Kilogramm Wasser von $100^0$ in Dampf von der Temperatur $t_d$ zu verwandeln. Beträgt die letztere ebenfalls $100^0$, so ist bekanntlich die erstere Wärmemenge = 100 W.E., die letztere = 537 W.E.

Ganz allgemein gilt die REGNAULTsche Formel für die Gesamtverdampfungswärme

$$(39) \qquad \lambda = q + r = (606{,}5 + 0{,}305 \cdot t_d) - t_w \quad ,$$

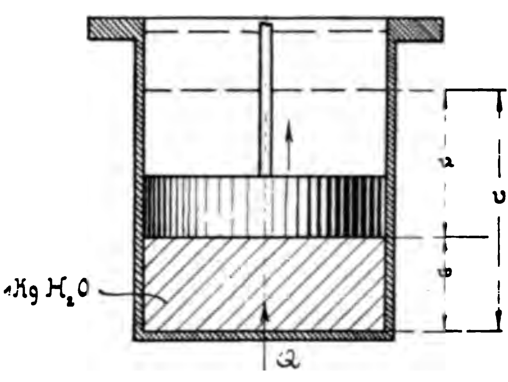
und zwar für die Verdampfung von 1 kg Wasser von der Temperatur $t_w$ in Dampf von der Temperatur $t_d$.

Die Verdampfungswärme $r$ setzt sich aus zwei Teilen, der inneren und äußeren Verdampfungswärme, zusammen.

---

[1] Sitzungsbericht der Wiener Akademie d. Wiss. 106. 1897. p. 9. — [2] Vergleiche Tabellen Nr. 25 u. 26 von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFER, Physikal.-chem. Tabellen. 3. Aufl. 1905. p. 118.

Denkt man sich in Figur 10 in einem oben offenen Gefäß einen Kolben beweglich und den unteren Raum des Gefäßes mit 1 kg Wasser gefüllt, und bezeichnet man den Querschnitt des Kolbens mit 1 und die Höhe des Wasserraumes mit $w$, so wird bei der Zufuhr der Wärme $q$ in den Wasserraum die Temperatur des Wassers von 0 auf 100° erhöht. Da auf der Oberfläche des Kolbens der äußere Luftdruck lastet, so wird bei weiterer Wärmezufuhr die Verdampfung beginnen. Hierdurch wird der Kolben in dem Gefäß allmählich gehoben, und zwar ist derselbe nach vollständiger Verdampfung der gesamten Wassermenge um die Höhe $u$ gehoben. Das Endvolumen des gesamten Dampfes $v$ ist somit



Figur 10.

$$v = w + u \quad . \tag{40}$$

Zur Verdampfung bei 100° war die Gesamtwärmemenge $r$ erforderlich, welche einmal dazu verwandt worden ist, die Verdampfung zu bewirken, d. h. also die Arbeit zur Überwindung der zwischen den kleinsten Wasserteilchen wirkenden Anziehungskräfte zu leisten, die sogenannte innere Verdampfungswärme $\varrho$, und sodann dazu erforderlich war, um den Kolben von der Höhe $w$ auf die Höhe $v$ zu heben. Diese Arbeit drückt sich rechnerisch aus durch die Gleichung:

$$L = p(v - w) = p \cdot u \quad ,$$

worin $p$ den auf der Oberfläche des Kolbens lastenden, äußeren Luftdruck bezeichnet. Die entsprechende Wärmemenge ist also

$$A \cdot L = A \cdot p \cdot u \quad ,$$

mithin die gesamte Verdampfungswärme

$$r = \varrho + A \cdot p \cdot u \quad .$$

Der letztere Teil, die äußere Verdampfungswärme, ist somit in dem das Endvolumen $v$ ausfüllenden Dampf als fühlbare Wärme nicht mehr enthalten, vielmehr ist in demselben nur noch die innere Verdampfungswärme $\varrho$ und die Flüssigkeitswärme $q$ enthalten, welche beide zusammen die Dampfwärme $J$ bilden. Man erhält somit folgende Beziehungen:

$$\lambda = q + r = q + \varrho + A \cdot p \cdot u \cdot = J + A \cdot p \cdot u \quad . \tag{41}$$

Beispiel. In 1 kg Wasserdampf von 6 Atmosphären, welcher aus 1 kg Wasser von 0° erzeugt ist, sind folgende Wärmemengen enthalten bezw. zur Verdampfung verbraucht:

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305 \cdot 159{,}22 = 655{,}07 \text{ W.E.} \quad , \tag{42}$$

da die einem Drucke von 6 Atm. entsprechende Temperatur 159,22° C beträgt. Die Flüssigkeitswärme $q$ beträgt hierbei 160,94 W.E., die Verdampfungswärme $r$ = 494,13 W.E. und zwar die innere Verdampfungswärme $\varrho$ = 449,46 W.E., die äußere Verdampfungswärme $A \cdot p \cdot u$ = 44,67 W.E., also die Dampfwärme

$$J = q + \varrho = 160{,}94 + 449{,}46 = 610{,}4 \text{ W.E.}$$

Mit Hilfe der vorstehenden Gleichungen ist es ermöglicht, sowohl die Verdampfungswärme für bestimmte Temperaturen und Drücke unter Zuhilfenahme der genannten Tabellen zu ermitteln, als auch die Wärmemengen von Dampf, welche für Mischungen von Dampf und Wasser erforderlich sind, oder die Wassermenge, welche zur Kondensation von Dampf erforderlich sind, zu berechnen.

1. Beispiel. 400 cbm Wasser (zu je 1000 kg) sind von $12^0$ auf $20^0$ zu erwärmen, wie viel kg Dampf von 6 Atm. abs. sind hierzu erforderlich?

1. Methode. Gleichheit der Flüssigkeitswärmen.

a) vor der Kondensation: $q_1 = 400 \cdot 1000 \cdot 12 = 4800000$ W.E. ist die Flüssigkeitswärme des Wassers bei $12^0$.

$$q_2 = x \cdot \overbrace{(160{,}94 + 449{,}46)}^{\text{Dampfwärme } J} = x \cdot 610 \quad ,$$

b) nach der Kondensation $q_3 = (400 \cdot 1000 + x) \cdot 20$, Flüssigkeitswärme des Gemisches von Wasser und $x$ kg Dampf, welche in Wasser verwandelt sind, folglich:

$$q_3 = q_1 + q_2$$

oder

$$400 \cdot 1000 \cdot 12 + 610 \cdot x = (400 \cdot 1000 + x) \cdot 20$$
$$400000 \cdot (20 - 12) = x \cdot (610 - 20)$$
$$400000 \cdot 8 = x \cdot 590$$
$$x = \frac{3200000}{590} = 5424 \text{ kg Dampf von 6 Atm. abs.}$$

2. Methode. Um $400 \cdot 1000$ kg von 12 auf $20^0$ zu erwärmen, sind dem Wasser zuzuführen: $400000 \cdot (20 - 12) = 400000 \cdot 8$ W.E.

Um $x$ kg Dampf von 6 Atm. abs. in Wasser von $0^0$ zu verwandeln, sind demselben zu entziehen: $x \cdot J$ W.E. $= x \cdot 610$ W.E.; da das Wasser jedoch nur auf $20^0$ abgekühlt werden soll, nur $x \cdot (610 - 20) = x \cdot 590$ W.E.

Da beide Wärmemengen gleich sein müssen, folgt

$$x \cdot 590 = 400000 \cdot 8$$

also

$$x = \frac{3200000}{590} = 5424 \text{ kg} \quad .$$[1]

2. Beispiel. Eine 30-pferdige Kondensationsdampfmaschine verbraucht für eine indizierte Pferdestärke in der Stunde 12 kg Dampf von 6,5 Atm. Überdruck. Es ist die in der Stunde nötige Kühlwassermenge von $12^0$ C zu berechnen, wenn die Kondensatortemperatur $45^0$ C betragen soll.

Nach den Dampftabellen beträgt für Dampf von 6,5 Atm. Überdruck (7,5 Atm. abs.) die Dampfwärme $J = q + \varrho = 443{,}41 + 168{,}77 = 612{,}2$ W.E. Da eine Pferdestärke 12 kg Dampf in der Stunde verbraucht, sind für 30 Pferdestärken $12 \cdot 30 = 360$ kg Dampf in der Stunde erforderlich. 1 kg entspricht 612,2 W.E. bei $0^0$ Endtemperatur, also bei $45^0$ Endtemperatur $612{,}2 - 45 = 567{,}2$ W.E., also entsprechen 360 kg $567{,}2 \cdot 360 = 204182$ W.E. Umgekehrt werden $x$ kg Kühlwasser von $12^0$ auf $45^0$ erwärmt, die hierzu erforderliche Wärmemenge ist $(45 - 12) \cdot x = 33 \cdot x$ W.E., folglich ist $x = \frac{204192}{33} =$ 6187,7 kg, mithin das Verhältnis des Wassergewichts zum Dampfgewicht

[1] Dieses Beispiel aus: TETZNER, Die Dampfkessel, Berlin, Verlag von J. Springer, 1902.

$\frac{6187,7}{360} = 17,2$. In der Praxis rechnet man die Kühlwassermenge gleich dem 20—30-fachen des Dampfgewichtes.

Wie oben erwähnt, versteht man unter gesättigtem Dampf oder Sattdampf denjenigen, welcher in Berührung mit flüssigem Wasser mit diesem im Gleichgewicht ist. Man kann dies auch so ausdrücken, daß es jener mit flüssigem Wasser im Gleichgewicht befindliche Dampf ist, welcher den der entsprechenden Temperatur zugehörigen Druck besitzt oder solcher, welcher bei der betreffenden Temperatur in Gegenwart von flüssigem Wasser seine höchste Spannkraft besitzt. Da jedoch der Druck des gesättigten Dampfes mit zunehmender Temperatur steigt, so folgt hieraus umgekehrt, daß, wenn infolge einer Expansion des gesättigten Dampfes auch die Temperatur sinkt, sich hierdurch eine bestimmte Menge des in einem bestimmten Raume enthaltenen Dampfes wieder kondensiert oder niederschlägt. Einem jeden bestimmten Raume entspricht bei einer bestimmten Temperatur auch nur eine ganz bestimmte Menge gesättigten Dampfes. Man kann daher auch sagen, daß der gesättigte Dampf die niedrigste Temperatur hat, welche er bei dem entsprechenden Drucke in Gegenwart von flüssigem Wasser haben kann. Der dem gesättigten Dampf entsprechende Druck heißt der Sättigungsdruck des Dampfes.

Führt man dem gesättigten Dampfe jedoch, nachdem alles flüssige Wasser entfernt ist, mehr Wärme zu, als lediglich zur Verdampfung erforderlich war, so wird seine Temperatur höher. Solcher Dampf, dessen Druck kleiner ist als der Sättigungsdruck bei derselben (nun erhöhten) Temperatur heißt überhitzter Dampf. Durch die Überhitzung entfernt sich der Dampf also mehr und mehr von seinem Sättigungsdrucke und nähert sich mehr und mehr dem gasförmigen Zustande. Seine Zustandsänderungen vollziehen sich dann annähernd nach dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetze. Man erreicht diese Überhitzung dadurch, daß man dem gesättigten Dampfe unter Abschluß von der Flüssigkeit bei konstantem Volumen Wärme zuführt.

Da, wie vorher gesagt, bei der Ausdehnung gesättigten Dampfes ein Teil desselben kondensiert, so wendet man die Überhitzung durch Wärmezufuhr vor der Arbeitsleistung durch Ausdehnung mit Vorteil an, um diese Kondensation zu verhindern. Man bezeichnet den überhitzten Dampf auch schlechthin als Heißdampf. Derselbe wird zum Betriebe von Dampfmaschinen vorteilhaft verwandt.

## § 3. Die Brennstoffe.

Zur Erzeugung der für die Verdampfung erforderlichen Wärme in den Feuerungsanlagen der Dampfkessel können alle drei Arten von Brennstoffen Anwendung finden und haben auch für Dampfkesselfeuerungen vielfach Anwendung gefunden, also die festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe. Am meisten Anwendung finden die ersteren und letzteren, während die flüssigen Brennstoffe nur in solchen Ländern zum Betriebe von Dampfkesseln dienen, wo sie, wie z. B. in Rußland, in großen Mengen zur Verfügung stehen.

Von den festen Brennstoffen kommen für die Dampfkesselfeuerungen hauptsächlich in Betracht: Steinkohle, Braunkohle und Torf (seltener Anthracit und Koks),

von den flüssigen Brennstoffen: Petroleum, Rohnaphta (seltener Benzin und Spiritus),

von den gasförmigen Brennstoffen: Hochofengase, Koksofengase (seltener Generatorgase und Leuchtgas).

Für die Beurteilung der Güte einer Feuerung ist es vor allem notwendig, die folgenden Werte zu kennen, dieselben also durch Berechnungen oder Versuche festzustellen:

1. den absoluten oder kalorimetrischen Heizwert des Brennstoffes,
2. den theoretischen Luftverbrauch des Brennstoffes,
3. den pyrometrischen Heizwert oder die Verbrennungstemperatur des Brennstoffes und
4. den Luftüberschuß bei der Verbrennung, welcher aus den Abgasen der Feuerung bestimmt wird.

### 1. Der absolute oder kalorimetrische Heizwert der Brennstoffe.[1]

Da alle Brennstoffe aus Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen, welche ihrerseits wieder aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, zusammengesetzt sind, so ist es zur Berechnung des Heizwertes erforderlich, den Gehalt an Kohlenstoft und Wasserstoff zu kennen. Da jedoch viele Brennstoffe auch Schwefel enthalten, dessen Verbrennung gleichfalls Wärme erzeugt, so ist auch hierauf Rücksicht zu nehmen.

Die Voraussetzung einer jeden genauen Untersuchung einer Feuerungsanlage ist demnach die Elementaranalyse des in der Feuerung zur Verbrennung gelangenden Brennstoffes.

1 g amorpher Kohlenstoff entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlensäure, $CO_2$, 8137,4 cal. oder Grammkalorien, 1 Gramm-Atom-Kohlenstoff = 12 g = C daher $12 \cdot 8137{,}4 = 97\,650$ cal.

1 g Wasserstoffgas entwickelt bei der Verbrennung zu flüssigem Wasser $H_2 = 34\,247$ cal. und 1 Gramm-Molekul = 1 „Mol" = 2 g = 68494 cal.

Nun ist bei der Bildung von $H_2O$ aus $H_2$ eine bestimmte Dampfmenge erzeugt, bei deren Kondensation für je 1 kg $\sim$ 600 W.E. frei werden.

Die Bildung von $H_2O = 1\ H_2 + 1\ O$ vollzieht sich nach folgenden Mengenverhältnissen:

$$2\ g\ H + 16\ g\ O = 18\ g\ H_2O\ .$$

1 Mol $H_2O$ = 18 g erfordern zur Verdampfung $18 \cdot 600 = 10800$ cal. = 10,8 W.E. Der obere Heizwert $H_o$ des Wasserstoffgases ist also um diesen Betrag, der bei der Kondensation wieder gewonnen wird, größer als der untere Heizwert $H_u$, demnach der letztere $H_u = 68\,494 - 10\,800 = 57\,694$ cal., also für

$$1\ g = \frac{57\,694}{2} = 28\,847\ .$$

Da nun das Volumen[2] von 1 Mol Wasserstoffgas = 22,412 l bei 0° und 760 mm ist, so folgt für 1 l Wasserstoffgas unter Normalbedingungen:

$$H_o = \frac{68\,494}{22{,}412} = 3055\ \text{cal.} = 3{,}055\ \text{W.E.}$$

und

$$H_u = \frac{57\,694}{22{,}412} = 2574\ \text{cal.} = 2{,}574\ \text{W.E.}$$

Zur überschläglichen Berechnung des Heizwertes der Brennstoffe sind Näherungsformeln aufgestellt worden, so von Dulong, Mendelejef, vom Verein deutscher Ingenieure und dem Verbande deutscher Dampfkesselvereine. Die von den beiden letzteren Vereinen aufgestellte Formel, die sogenannte Verbandsformel, lautet für den Herzwert $H$ von 1 kg Brennstoff bei vollkommener Verbrennung:

[1] Diese Berechnungen sind zur Darstellung des Rechnungsganges gegeben und beanspruchen keine äußerste Genauigkeit in den letzten Dezimalstellen, namentlich bezüglich der Atomgewichte. — [2] Zeitschr. f. Elektrochemie 1904. **10.** p. 626.

(43) $$H = 8100\,c + 29000\left(h - \frac{o}{8}\right) + 2500 \cdot s - 600\,w.$$

Hierin bedeutet $c$ = den Kohlenstoff in 1 kg Brennstoff, $h$ = den Wasserstoff, $o$ = den Sauerstoff, $s$ = den Schwefel, und $w$ = den Wassergehalt (hygroskopisches Wasser) des Brennstoffes in kg.

Beispiel. Es sei $c = 0{,}8175$, $h = 0{,}0511$, $o = 0{,}0909$, $s = 0{,}0104$ und $w = 0{,}0166$. Daraus folgt:

$$H = 8100 \cdot 0{,}8175 + 29000\left(0{,}0511 - \frac{0{,}0909}{8}\right) + 2500 \cdot 0{,}0104 - 600 \cdot 0{,}166$$
$$= 7789 \text{ W. E.}$$

Daß eine genaue Berechnung des Heizwertes für jeden Brennstoff erforderlich ist, geht schon aus dem Umstande hervor, daß die Heizwerte außerordentlich verschieden sind. In der folgenden Tabelle[1] sind die Heizwerte verschiedener fester und flüssiger Brennstoffe zusammengestellt. Dieselben sind den Untersuchungen von Dr. Langbein in Dresden, welche derselbe in den Jahren 1900—1902 angestellt hat, entnommen. Über die Heizwerte der gasförmigen Brennstoffe wird näheres bei den Explosionskraftmaschinen mitgeteilt werden.

| | Heizwerte W. E. |
|---|---|
| **Sägemehl-Briketts** | **von 3400 bis 4100 für 1 kg** |
| **Torf** | **„ 2700 „ 4800 „ 1 „** |
| **Erdige Braunkohle** | **„ 1900 „ 3100 „ 1 „** |
| **Briketts** | **„ 4500 „ 5400 „ 1 „** |
| **Böhmische Braunkohle** | **„ 3600 „ 5500 „ 1 „** |
| **Steinkohlen aus** | |
| **Schlesien** | **„ 5800 „ 7500 „ 1 „** |
| **Sachsen** | **„ 5400 „ 7200 „ 1 „** |
| **Saargebiet** | **„ 5800 „ 7700 „ 1 „** |
| **Westfalen** | **„ 6600 „ 7900 „ 1 „** |
| **England** | **„ 6000 „ 7800 „ 1 „** |
| **Steinkohlenbriketts** | **„ 6100 „ 7700 „ 1 „** |
| **Anthrazit** | **„ 7600 „ 8100 „ 1 „** |
| **Grudekoks[2]** | **„ 3500 „ 4000 „ 1 „** |
| **Steinkohlenkoks** | **„ 5600 „ 7400 „ 1 „** |
| **Paraffinöl** | **„ 9800 „ 9840 „ 1 „** |
| **Petroleum** | **„ 10300 „ 10330 „ 1 „** |

Bei so außerordentlich schwankenden Werten, speziell bei der für Kesselfeuerungen in Frage kommenden Steinkohle, ist es daher bei Beschaffung des Brennmaterials stets erforderlich, sich bei größeren Abschlüssen den Heizwert garantieren zu lassen, bezw., wenn dies nicht möglich ist, stets vorher Proben indirekt zunächst durch Elementaranalyse auf ihren Heizwert zu untersuchen.

Der zweite, direktere und genauere Weg zur Bestimmung des Heizwertes ist der empirische durch Verbrennung kleiner Brennstoffproben in der kalorimetrischen Bombe, worauf an dieser Stelle nur hingewiesen zu werden braucht. Die durch die kalorimetrische Verbrennung und die aus der Elementaranalyse berechneten Heizwerte ergeben meistens eine genügende Übereinstimmung. Die nachstehende Tabelle[3] zeigt, bis zu welcher Genauigkeit die Übereinstimmung beider Werte in der Praxis für gewöhnlich erzielt wird.

[1] Ztschr. f. die gesamte Kälteindustrie 1902. Heft 10. p. 197. Ferner siehe: Langbein, Die Auswahl der Kohlen, Leipzig 1905. — [2] Destillationsrückstand bei der Braunkohlenschweelerei. — [3] Amtliche Versuchsresultate, gewonnen an der von der Firma Röhrenwerk Herrenhütte A. Hering, Maschinen- und Überhitzerfabrik, Nürnberg, für das Städtische Elektrizitätswerk in Mannheim gelieferte Überhitzeranlage.

**Bericht über die Untersuchung der Kohlen von GEORG BUCHNER, München.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1902 | 1902 | 1902 | 1902 |
| Entnahmetag der Kohlenprobe: | 22./4. | 23./4. | 24./4. | 25./4. |
| Heizwert (durch Verbrennung in der Bombe) . . . . . . . . | 7198 | 6944 | 7390 | 6990 |
| | | im Mittel: 7130 W. E. | | |
| Elementaranalyse: | | | | |
| Kohlenstoff . . . . . . . . . | 74,90 | 72,63 | 77,00 | 72,93 |
| Wasserstoff . . . . . . . . . | 4,65 | 4,48 | 4,82 | 4,38 |
| Sauerstoff und Stickstoff . . . . | 7,01 | 7,04 | 7,32 | 6,79 |
| Schwefel . . . . . . . . . . | 1,43 | 1,58 | 1,58 | 1,44 |
| Wasser . . . . . . . . . . . | 3,07 | 5,09 | 2,56 | 3,67 |
| Asche . . . . . . . . . . . | 8,94 | 9,18 | 6,72 | 10,79 |
| Nach der Verbandsformel berechneter Heizwert . . . . . | 7178,7 | 6936,0 | 7393,6 | 6945,01 |
| | | im Mittel: 7113 W. E. | | |

Der Unterschied beider Mittelwerte beträgt somit nur 7130 − 7113 = 17 W.E. oder nur 0,23 % des letzteren Mittelwertes.[1]

## 2. Der theoretische Luftverbrauch.

Derselbe ist auf Grund der chemischen Gleichungen und der Elementaranalyse zu berechnen.

$$C + O_2 = CO_2,$$
$$12 \text{ g } C + 2 \cdot 16 \text{ g } O = 44 \text{ g } CO_2,$$
$$1 \text{ kg C braucht daher } \frac{32}{12} = 2{,}67 \text{ kg O und gibt}$$
$$\frac{44}{12} = 2{,}67 + 1 = 3{,}67 \text{ kg } CO_2,$$
$$H_2 + O = 2 \text{ g H} + 16 \text{ g O} = 18 \text{ g } H_2O,$$
$$1 \text{ g H braucht } 8 \text{ g O und gibt } 9 \text{ g } H_2O,$$
$$1 \text{ kg H daher } 9 \text{ kg } H_2O.$$

Nun ist das Verhältnis des Stickstoff- und Sauerstoffvolumens in der Luft = 79,1 Vol. % N + 20,9 Vol. % O und in Gewichtsprozent: 77 Gewichtsprozent N + 23 Gewichtsprozent O.

$$1 \text{ Vol. (z. B. 1 Liter) O entspricht daher } \frac{100}{20{,}9} = 4{,}7847 \text{ Vol. Luft},$$
$$1 \text{ Vol. (z. B. 1 Liter) O} = \frac{79{,}1}{20{,}9} = 3{,}7847 \text{ N},$$
$$1 \text{ kg O} = \frac{100}{23} = 4{,}3478 \text{ kg Luft},$$
$$1 \text{ kg O} = \frac{77}{23} = 3{,}3478 \text{ kg N}.$$

Da ferner $O_2 = 22{,}412 \text{ l O} = 2 \cdot 16 = 32$ g ist, so folgt:

$$1 \text{ g O} = \frac{22{,}412}{32} = 0{,}7004 \text{ l O},$$
$$1 \text{ g O} = \frac{32}{22{,}412} = 1{,}428 \text{ g (bei } 0^0 \text{ und 760 mm)},$$

[1] Vergl. auch LUNGE-BÖCKMANN: Chem. techn. Untersuchungsmethoden I, p. 230.

$$N_2 = 22{,}412\ \mathrm{l} = 2 \cdot 14 = 28\ \mathrm{g} \quad ,$$
$$1\ \mathrm{g\ N} = \frac{22{,}412}{28} = 0{,}8004\ \mathrm{l} \ ,$$
$$1\ \mathrm{l\ N} = \frac{28}{22{,}412} = 1{,}249\ \mathrm{g}\ (0^0 \text{ und } 760\ \mathrm{mm}) \quad .$$

Aus diesen Beziehungen ist es leicht, die für einen bestimmten Brennstoff theoretisch erforderliche Luftmenge zu berechnen. Für Annäherungsberechnungen ist auch hier eine Näherungsgleichung aufgestellt, welche lautet

(44) $$\mathfrak{L} = \frac{2{,}67 \cdot c + 8\,h + s - o}{0{,}23} \quad .$$

Hieraus berechnet sich die theoretische Luftmenge in cbm von $0^0$ für 1 kg Brennstoff, worin c, h, o, s dieselben Bedeutungen wie in der obigen Verbandsformel haben. Zur Berechnung des Luftvolumens aus dem Luftgewicht und umgekehrt dienen die folgenden bekannten Gleichungen:

$$1\ \text{cbm Luft} = 1{,}2937\ \text{kg bei}\ 0^0 \text{ und } 760\ \text{mm} \quad ,$$
$$1\ \text{cbm Luft von}\ t^0 = 1{,}2937 \cdot \frac{273}{273 + t}\ \text{kg} \quad .$$

Zur Berechnung der Luftmenge aus dem Luftgewicht dient allgemein die auch oben (p. 14) schon angegebene Gleichung:

$$V \cdot P = G \cdot R \cdot T \quad ,$$

also

$$V = \frac{G \cdot R \cdot T}{P} \quad .$$

Hierin bezeichnet $V$ die Luftmenge in cbm, $G$ das Luftgewicht in kg, $P$ den Luftdruck in Atmosphären (1 Atm. z. B. = 10334 kg pro qm), $R = 29{,}272$, die sogenannte REGNAULTsche Konstante, und endlich $T = 273 + t$ die absolute Lufttemperatur.

Beispiel. Die aus der Elementar-Analyse berechnete Luftmenge in kg für 1 kg Brennstoff beträgt 11 kg, die Temperatur der Luft $17^0$, der Druck $P = 1$ Atm.

Dann ist

$$V = \frac{11 \cdot 29{,}27 \cdot (273 + 17)}{10334} = 9\ \text{cbm} \quad .$$

3. Der pyrometrische Heizwert oder die Verbrennungstemperatur.

Bezeichnet $H$ den Heizwert des Brennstoffes, $\mathfrak{L}$ das Luftgewicht für 1 kg Brennstoff, $m$ den Luftüberschuß oder das Vielfache der theoretischen Luftmenge, $t_1$ die Verbrennungstemperatur über dem Roste, $t_a$ die äußere Lufttemperatur und $c_p$ die spezifische Wärme bei konstantem Drucke für die Verbrennungsprodukte, welche $\sim = 0{,}24$ gesetzt werden kann, so läßt sich aus der folgenden Annäherungsgleichung für den Heizwert

(45) $$H = (1 + m \cdot \mathfrak{L})\, c_p\, (t_1 - t_a)$$

die Verbrennungstemperatur berechnen, nämlich

(46) $$t_1 = t_a + \frac{H}{(1 + m \cdot \mathfrak{L})\, c_p} \quad .$$

Unter Berücksichtigung der Verluste, sowie der unvollständigen Verbrennung gilt jedoch die folgende Gleichung:

$$t_1 = t_a + \frac{\eta_1 (1 - \sigma)}{(1 + m \cdot L) c_p} \cdot H \quad . \tag{47}$$

Hierin bezeichnet $\eta_1 \cdot H$ die tatsächlich nur entwickelte Wärme und $\sigma \cdot \eta_1 \cdot H$ die durch direkte Strahlung an die Kesselwände verloren gehende Wärme, so daß also nur $\eta_1 \cdot H - \sigma \eta_1 \cdot H = \eta_1 (1 - \sigma) \cdot H$ des Heizwertes nutzbar gemacht wird.

Beispiel. Es sei $H = 7500$ W.E., $\mathfrak{L} = 11$ kg, $m = 1{,}9$, also fast die doppelte der theoretischen Luftmenge

$$\eta_1 = 0{,}8 \ , \quad \sigma = 0{,}2 \quad \text{und} \quad t_a = 20^0 \quad .$$

so folgt

$$t_1 = 20 + \frac{0{,}8\,(1 - 0{,}2)}{(1 + 1{,}9 \cdot 11) \cdot 0{,}24} \cdot 7500 = 20 + 912{,}6 = \sim 933^0 \quad .$$

Theoretisch würde die Verbrennungstemperatur sich zu

$$t_1 = t_a + \frac{H}{(1 + m \cdot L) c_p}$$

$$= 20 + \frac{7500}{(1 + 1{,}9 \cdot 11) \cdot 0{,}24} = 20 + 1425{,}8 = 1445{,}8 \sim 1446^0$$

berechnet haben.

### 4. Der Luftüberschuß bei der Verbrennung und die Bestimmung der Ausnutzung der Wärme aus den Abgasen.

Da es praktisch unmöglich ist, einen Brennstoff mit der theoretisch nötigen Sauerstoffmenge zu verbrennen, vielmehr immer ein Luftüberschuß $\mathfrak{L}_v$, welcher in Vielfachem der theoretischen Luftmenge angegeben wird, vorhanden ist, so ist hiermit ein Verlust verbunden, da die Luft unnötig erwärmt durch die Feuerung hindurchgeht. Für gewöhnlich wird der Luftüberschuß aus dem Kohlensäuregehalt der Rauchgase bestimmt, wozu es jedoch notwendig ist, die Zusammensetzung des Brennmaterials zu kennen, um hieraus den theoretischen Kohlensäuregehalt der Abgase zu berechnen. Bezeichnet man letzteren mit $CO_2$ max., so ist der Luftüberschuß zu beurteilen durch die Formel:

$$\mathfrak{L}_v = \frac{CO_2 \text{ max.}}{CO_{2\,Rg}} \quad , \tag{48}$$

worin der Nennerwert den in den Rauchgasen enthaltenen und durch die Versuche festgestellten Kohlensäuregehalt angibt.

In neuerer Zeit hat PAUL FUCHS[1] zuerst darauf hingewiesen, daß man den Luftüberschuß viel einfacher aus dem freien Sauerstoff in den Rauchgasen ermitteln kann, wobei man die chemische Analyse des Brennstoffes entbehren kann. Seine Gleichung lautet

$$\mathfrak{L}_v = \frac{20{,}96}{20{,}96 - O_{Rg}} \quad , \tag{49}$$

in welchem 20,96 das in 100 Teilen Luft enthaltene freie Sauerstoffvolumen und $O_{Rg}$ den in den Rauchgasen durch die Untersuchung gefundenen freien Sauerstoff in Volumenprozenten bedeutet.

[1] Die Kontrolle des Dampfkesselbetriebes in bezug auf Wärmeerzeugung und Wärmeverwendung, Berlin, J. Springer, 1903, p. 6 ff.

FUCHS hat hierfür die nachfolgende Tabelle aufgestellt und dieselbe z graphisch aufgezeichnet.

| Vielfaches der theoretischen Luftmenge | Vol. % Sauerstoff in den Rauchgasen | Vielfaches der theoretischen Luftmenge | Vol. % Sauerstoff in den Rauchgasen |
|---|---|---|---|
| 1,00 | 0,000 | 1,80 | 9,316 |
| 1,05 | 0,999 | 1,85 | 9,631 |
| 1,10 | 1,906 | 1,90 | 9,929 |
| 1,15 | 2,784 | 1,95 | 10,212 |
| 1,20 | 3,494 | 2,00 | 10,480 |
| 1,25 | 4,192 | 2,05 | 10,736 |
| 1,30 | 4,887 | 2,10 | 10,980 |
| 1,35 | 5,435 | 2,15 | 13.212 |
| 1,40 | 5,989 | 2,20 | 11,433 |
| 1,45 | 6,505 | 2,25 | 11,645 |
| 1,50 | 6,987 | 2,30 | 11,847 |
| 1,55 | 7,434 | 2,35 | 12,041 |
| 1,60 | 7,860 | 2,40 | 12,227 |
| 1,65 | 8,254 | 2,45 | 12,405 |
| 1,70 | 8,631 | 2,50 | 12,570 |
| 1,75 | 8,983 | | |

Aus dem Luftüberschuß, welcher somit leicht bestimmt werden kann, u der Temperatur der Heizgase läßt sich sodann leicht der Wärmeverlust berechn und hiernach der Nutzeffekt des Feuerungsprozesses, welcher um so geringe ist, je größer die nutzlos durchgeleitete Luftmenge ist.[1]

Dem erstgenannten Werke ist auch die nachfolgende Zusammenstellung entnommen, welche zeigt, wie der Nutzeffekt der Feuerungsanlagen mit de zunehmenden Luftüberschuß sehr stark abnimmt.

| Zusammensetzung des Brennstoffes: | *A* | *B* |
|---|---|---|
| C | 72,03 % | 71,88 % |
| H | 4,52 % | 1,82 % |
| O | 7,80 % | 2,84 % |
| N | 1,03 % | 0,98 % |
| Wasser | 2,59 % | 5,58 % |
| Rückstände | 14,03 % | 17,40 % |

| | *A* | | *B* | |
|---|---|---|---|---|
| Theoretisch notwendige Luftmenge $L$ | 9,504 | kg | 8,597 | kg |
| Theoretisch erzeugte Rauchgasmenge $R$ | 10,179 | kg | 9,358 | kg |
| Theoretischer Heizwert $Hw$ | 6504 | W.E. | 6078 | W.E. |
| Luftüberschußkoeffizient | 1,414 | fach | 2,251 | fach |
| Tatsächlich angewandte Luftmenge $L_p$ | 14,438 | kg | 19,351 | kg |
| Effektiv erzeugtes Rauchgasquantum $R_g$ | 15,113 | kg | 20,112 | kg |
| Zusammenzetzung des Rauchgases am Heizflächenanfang $CO_2$ | 13,83 | Gew. % | 10,36 | Gew. % |
| $O_2$ | 7,58 | Gew. % | 12,41 | Gew. % |
| $H_2O$ | 2,38 | Gew. % | 3,60 | Gew. % |
| N | 76,21 | Gew. % | 73,68 | Gew. % |
| Rauchgastemperatur $T$ | 1251 | °C | 699 | °C |
| Spezifische Wärme der Rauchgase $Cp_{Rg}$ | 0,3260 | W.E. | 0,2896 | W.E. |
| Wärmemenge der aus 1 kg Kohle gebildeten Rauchgase $R_g \cdot Cp_{Rg} \cdot T$ | 6188,77 | W.E. | 4071,07 | W.E. |
| Nutzeffekt des Feuerungsprozesses $\frac{Rg \cdot Cp_{Rg} \cdot T \cdot 100}{Hw} =$ | 95,12 % | | 66,97 % | |

[1] Ausführlicheres hierüber siehe im vorgenannten Werke p. 38 der Nutzeffekt des Feuerungsprozesses und J. BRANDT, Technische Untersuchungsmethoden zur Betriebskontrolle insbesondere zur Kontrolle des Dampfbetriebes, Berlin, J. Springer, 1904, p. 57 ff. Vergl. ferner Handbuch der angew. phys. Chemie: F. HABER, Physikal. Chem. Technologie d. Verbrennung u. Heizung.

Im Falle A verliert man mithin trotz hoher Anfangstemperatur nur 4,88 % von der effektiv vorhandenen Wärmemenge, während im Falle B 33,03 % verloren gehen. Die Ursache ist in dem gasarmen Brennstoff zu suchen, welcher schwer entzündlich ist und, um überhaupt zu verbrennen, nur mit großem Luftüberschuß verfeuert werden kann. Es kommen hier die bei der Anführung der einzelnen Funktionen der Komponenten der Steinkohle zum Ausdruck gebrachten Erscheinungen zur Geltung.

Die in der letzten Zeile angeführte Gleichung des Nutzeffektes des Feuerungsprozesses lautet allgemeiner

$$\eta_f = \frac{R_g c_{pRg} \cdot T - L_p \cdot c_{pL} \cdot t}{Hw} \quad (50)$$

worin folgende Bezeichnungen gelten:

$Hw$ der Heizwert des Brennstoffes für 1 kg in W.E., $Lp$ die tatsächlich angewandte Luftmenge in kg, welche mit der Temperatur $t$ in $^0$ C zuströmt, $R_g$ die wirklich erzeugte Rauchgasmenge in kg, deren Abgangstemperatur $T$ in $^0$ C ist. Ferner $c_L$ und $c_{Rg}$ die spezifische Wärme der Luft und der Rauchgase, bezogen auf 1 kg, bei konstantem Druck. Da in den beiden obigen Beispielen die Temperatur der zuströmenden Luft $t = 0^0$ gesetzt ist, so fällt der Subtrahent im Zähler des Bruches fort.

Für gewöhnlich jedoch ist dieser Wert nicht zu vernachlässigen, so daß der Wirkungsgrad hierdurch verringert wird. Würde z. B. im übrigen Falle die Temperatur $t$ der Luft $= 10^0$ C gewesen sein, so würden im ersteren Falle rund 35 W.E., im letzteren 46 in Abzug zu bringen sein, wodurch der Wirkungsgrad etwas verringert wird. Jedenfalls läßt sowohl die Gleichung, als auch die Tabelle klar erkennen, wie beträchtlich mit zunehmendem Luftüberschuß der Nutzeffekt des Feuerungsprozesses sinkt.

## § 4. Beziehungen zwischen Dampfmenge, Brennstoffmenge, Heizfläche und Rostfläche der Kessel.

Die von einem Dampfkessel in einer Stunde zu liefernde Dampfmenge $D$ in kg ist zunächst abhängig von der, in der gleichen Zeit im Kessel verfeuerten Brennstoffmenge $B$ in kg, sodann von der Größe der von den Feuergasen berührten Oberfläche des Kessels, der sogenannten Heizfläche $H$ in qm, und endlich von der Größe der Fläche, auf welcher die Verbrennung stattfindet, der Rostfläche $R$ in qm.

Man unterscheidet bei jedem Dampfkessel diejenige Dampfmenge, welche er, bezogen auf 1 kg Brennstoff, liefert und diejenige Dampfmenge, welche er bezogen, auf 1 qm Heizfläche liefert.

Die Heizfläche eines Kessels besteht aus der sogenannten direkten und indirekten Heizfläche. Die erstere ist jene, welche direkt vom Feuer und den noch brennenden Gasen berührt wird, die letztere diejenige, welche von den abziehenden heißen Verbrennungsprodukten bestrichen wird. Um die Heizfläche möglichst groß zu machen, also auch die Ausnutzung der Feuergase möglichst vollkommen durchzuführen, werden die Gase in Schlangenwindungen oder zickzackförmig oder von vorn nach hinten und zurück in, durch, und um den Kessel geführt. Trotzdem ist es nicht möglich, denselben ihre Wärme derartig zu entziehen, daß sie nur mit einer, die äußere Lufttemperatur um einen geringen Betrag übersteigenden Temperatur abziehen, vielmehr ist die Temperatur derselben, wie im vorhergehenden Paragraphen besprochen wurde, immer noch eine verhältnismäßig hohe, und ist der Wärmeverlust durch die abziehenden Feuergase, wie früher nachgewiesen ist, unvermeidlich.

Bei der Rostfläche eines Kessels unterscheidet man die sogenannte totale und freie Rostfläche und versteht unter ersterer die gesamte, von den Kohlen bedeckte Fläche und unter der letzteren die Summe aller, für den Durchgang der Verbrennungsluft zur Verfügung stehenden Rostspaltöffnungen. Das Verhältnis der letzteren zur ersteren darf nicht zu klein gewählt werden, damit die zur Verbrennung erforderliche Luft durch den Rost zum Brennstoff gelangen kann. Nach dem vorher Gesagten bestehen zwischen den vier genannten Werten bestimmte Beziehungen, welche erfahrungsmäßig festgelegt sind. Selbstverständlich sind diese Werte für normale, in der Praxis am häufigsten vorkommende Verhältnisse festgesetzt.

### 1. Das Verhältnis der Dampfmenge zur Brennstoffmenge

bezeichnet man auch als die Verdampfungsziffer. Dieselbe ist abhängig von dem Heizwert des zur Verbrennung kommenden Materials, von dem Wirkungsgrad der Feuerung, von der Höhe der Spannung, also auch der Temperatur des zu erzeugenden Dampfes, von der Temperatur des Speisewassers und endlich von dem Wirkungsgrad der Kesselfeuerung. Unter letzterem versteht man das Verhältnis der wirklich bei der Verbrennung nutzbar gemachten Wärme zu der gesamten entwickelten Wärme. Hierbei ist zu beachten, daß nur diejenige Wärmemenge als nutzbar gemacht angesehen werden kann, welche in Form von erzeugtem Dampf wiedergewonnen ist. Als verlorene Wärme ist dagegen diejenige zu bezeichnen, welche von den abziehenden Feuergasen durch den Schornstein des Dampfkessels in die freie Luft abgeleitet wird, sowie diejenige, welche durch das gesamte Kesselmauerwerk und die aus demselben hervorstehenden, wenn auch mit Isoliermaterial gut bekleideten Teile des Dampfkessels an die äußere Luft durch Ausstrahlung und Leitung abgegeben wird. Für gewöhnlich wird der Wirkungsgrad der Feuerung zu $\eta_1 = 0{,}7 - 0{,}9$ angenommnn, im Mittel also zu 0,8.

Zur genauen Berechnung der Dampfmenge aus der Brennstoffmenge dient die Gleichung

$$D = B \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \frac{H}{Q} \quad . \tag{51}$$

Hierin bezeichnet: $B$ die stündliche Brennstoffmenge in kg, $H$ den Heizwert derselben in W.E. für 1 kg, $Q$ diejenige Wärmemenge, welche zur Verdampfung eines kg Wassers aus der Anfangstemperatur in die Dampftemperatur erforderlich und nach den früher aufgestellten Gleichungen zu berechnen ist, ferner $\eta_1$ den Wirkungsgrad der Feuerung, welcher also im Mittel zu 0,8 angenommen werden kann, $\eta_2$ den Wirkungsgrad der Heizfläche, welcher sich zu etwa 0,6—0,88 setzen läßt. Genauer kann derselbe nach der Gleichung berechnet werden:

$$\eta_2 = \sigma + (1 - \sigma) \cdot \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) \quad . \tag{52}$$

Hierin ist $\sigma$, das Ausstrahlungsverhältnis, zu etwa 0,2—0,3 zu nehmen, ferner bezeichnet $T$ die Verbrennungstemperatur des Brennstoffes auf dem Rost, welche nach den im früheren Paragraphen angegebenen Gleichungen zu berechnen ist, und $T_1$ die thermometrisch zu bestimmende Temperatur der Heizgase beim Eintritt in den Schornstein, auch die Abgangstemperatur oder Fuchstemperatur der Heizgase genannt. Für überschlägliche Berechnungen dienen die Werte der nachfolgenden Tabelle.

Verdampfungsziffer[1] verschiedener Brennstoffe $\frac{D}{B}$.

| | $D:B$ |
|---|---|
| Steinkohle . . . . . . . . . . . | 5,5 — 10 |
| Koks . . . . . . . . . . . | 4,5 — 8 |
| Braunkohle . . . . . . . . . . | 2,0 — 4,5 |
| Torf . . . . . . . . . . . . | 1,5 — 3,0 |

Die Verdampfungsziffer wird jedoch in zweierlei Formen angegeben, einmal für die Dampfmenge in kg von der Temperatur des Speisewassers in Dampf, von der, dem Betriebsdruck entsprechenden Temperatur und sodann als die Dampfmenge in kg, berechnet auf Speisewasser von 0°, in Dampf von 100°. Die Umwandelung des ersteren Wertes in den letzteren ist mit Hilfe der Dampftabellen bezw. der REGNAULTschen Gleichung leicht ausführbar.

Als gute Mittelwerte für die Verdampfung können die in der folgenden Tabelle für verschiedene Heizwerte und verschiedene Wirkungsgrade der Feuerung zur Erzeugung trocknen und gesättigten Dampfes angegebenen Werte angesehen werden.

| Heizkraft | Für einen Wirkungsgrad der Feuerung von 0,80 und einen Wassergehalt des Dampfes von 0 | 0,1 | 0,2 | 0,70: 0 | 0,1 | 0,2 | 0,60: 0 | 0,1 | 0,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kalorien | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg | kg |
| 7500 | 9,19 | 9,95 | 10,85 | 8,04 | 8,71 | 9,49 | 6,89 | 7,46 | 8,14 |
| 7000 | 8,57 | 9,29 | 10,13 | 7,50 | 8,12 | 8,86 | 6,43 | 6,96 | 7,59 |
| 6500 | 7,96 | 8,62 | 9,40 | 6,97 | 7,54 | 8,22 | 5,97 | 6,46 | 7,05 |
| 6000 | 7,35 | 7,96 | 8,68 | 6,43 | 6,96 | 7,59 | 5,51 | 5,97 | 6,51 |

Dieselben gelten für Wasserdampf von einem Wassergehalt von 0 — 0,2 oder 0 bis 20 %, von einer Temperatur des Speisewassers von 0° und einem Dampfdruck von 5 Atm.

## 2. Die Verdampfung, bezogen auf die Heizfläche.

Hierfür sind gleichfalls bestimmte Erfahrungswerte ermittelt. Die Größe der von 1 qm erzeugten Dampfmenge ist einmal abhängig von der Art und Weise des Betriebes, sodann von den Zugverhältnissen des Kessels und von dem System des Kessels an sich. Das Verhältnis der Dampfmenge zur Heizfläche kann man wie folgt angeben:

| Art des Betriebes: | $D:H$ |
|---|---|
| sehr langsam . . . . . . | 12—14 kg bezogen auf 1 qm in der Stunde |
| langsam . . . . . . . . | 15—17 „ „ „ 1 „ „ „ „ |
| normal . . . . . . . . | 18—20 „ „ „ 1 „ „ „ „ |
| gesteigert . . . . . . . | 22—26 „ „ „ 1 „ „ „ „ |
| stark angestrengt . . . . | 25—30 „ „ „ 1 „ „ „ „ |

Die Verdampfung wird um so günstiger sein, je rascher der Wärmeaustausch an der inneren Oberfläche des Kessels vor sich gehen kann, je früher also die an der Kesselfläche entstandenen Dampfblasen in den Dampfraum des Kessels abgeführt werden. Unter Berücksichtigung dieses Prinzips sind vielfache Konstruktionen ersonnen worden, welche dazu dienen sollen, den Umlauf des Wassers

[1] Hüttentaschenbuch. 18. Aufl. 1902. 1. p. 894.

im Inneren des Kessels oder die Zirkulation möglichst zu erhöhen. Hierher gehören unter anderen die Doppelrohre der Dürrkessel, die DUBIAUsche Rohrpumpe und andere Einrichtungen.

3. Beziehungen zwischen der Rostfläche und der Brennstoffmenge.

Auch hierfür sind bestimmte mittlere Erfahrungswerte festgesetzt worden, welche in der folgenden Tabelle enthalten sind.

| Art des Betriebes: | $B:R$ Steinkohle | $B:R$ Braunkohle |
|---|---|---|
| sehr langsam | 50— 60 | 100 |
| langsam | 60— 70 | 150 |
| normal | 80—100 | 200 |
| forciert | 110—120 | 300 |

Die Tabelle zeigt, daß mit zunehmender Beanspruchung der Rostfläche die auf 1 qm derselben in der Stunde verbrannte Brennstoffmenge in kg erheblich zunimmt. Bei normalem Betrieb kann die Brennstoffmenge bei Steinkohle zu etwa 90 kg für 1 qm der Rostfläche angenommen werden. Aus dem Mittelwerte, welcher für die beiden Verhältnisse angegeben ist, berechnet sich das Verhältnis der Heizfläche zur Rostfläche für mittlere Verhältnisse:

$$\frac{H}{R} = 30—40$$

oder umgekehrt

$$R = 1/30 - 1/40\, H \text{ in qm.}$$

Beispiel. Eine Dampfmaschinenanlage benötigt 10 000 kg Dampf in der Stunde.

Setzt man mittlere Verhältnisse voraus, also $\frac{D}{H} = 20$, so folgt $H = \frac{D}{20} = \frac{10000}{20} = 500$ qm. Da Dampfkessel mit einer Heizfläche von über 300 qm nur in seltenen Fällen gebaut werden, so sind zwei Kessel von je 250 qm Heizfläche zu nehmen. Als Brennstoff wird Steinkohle verwandt. Nimmt man eine 7,5 fache Verdampfung an, also

$$B = \frac{10000}{7,5} = 1347 \text{ kg pro Stunde} \quad ,$$

also für einen Kessel

$$B = \frac{1347}{2} = 674 \text{ kg} \quad ,$$

so folgt die Größe der Rostfläche

$$R = \frac{B}{90} = \frac{674}{90} = 7,5 \text{ qm} \quad .$$

Diese Rostfläche ist jedoch für einen Kessel zu groß, da dieselbe im allgemeinen 4 qm im ganzen nicht überschreiten sollte.

Wählt man daher vier Kessel, so erhält jeder derselben eine Heizfläche von $\frac{500}{4} = 125$ qm. Da die Brennstoffmenge $B_0 = 1347$ kg beträgt, so hat jeder Kessel $B_1 = \frac{B_0}{4} = 337$ kg in der Stunde zu verbrennen, demnach hat die Rostfläche

$R_0 = \frac{337}{90} = 3,75$ qm oder für je einen Rost, falls zwei Roste nebeneinander liegen (Zweiflammrohrkessel), $R_1 = 1,88$ qm.

### § 5. Die Hauptdampfkesselsysteme.

Bezüglich ihrer Beweglichkeit im Raume unterscheidet man folgende drei Hauptarten von Dampfkesseln:

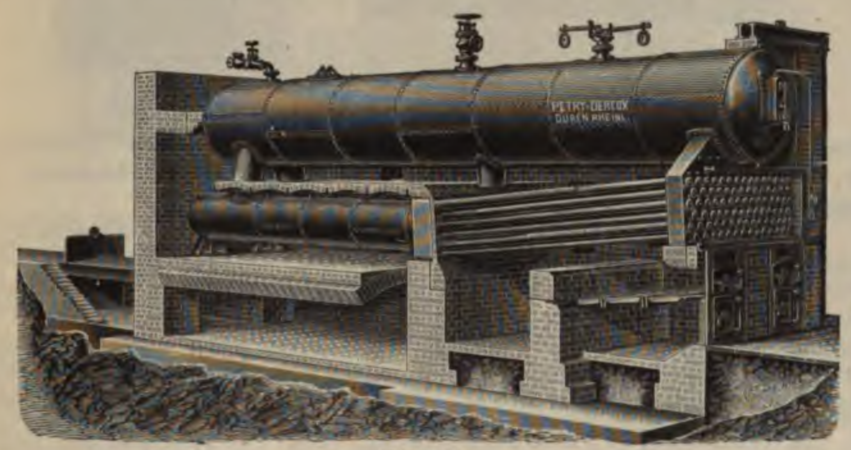
1. Stationäre (fest eingemauerte) Kessel;
2. halbstationäre (während des Betriebes stillstehende) Kessel, sogenannte Lokomobilkessel;
3. bewegliche Kessel, Lokomotiv- und Schiffskessel, sowie Kessel für Transportmaschinen aller Art.

Für die Zwecke der chemischen Industrie kommen fast ausnahmslos nur die Kessel des ersten Systems in Betracht, seltener, für vorübergehende Anwendung, so z. B. für zeitweilige Betriebsvergrößerung auch diejenigen der zweiten Gruppe.

Bei den stationären Kesseln lassen sich, so außerordentlich verschieden auch die im Laufe der Zeit ersonnenen und erprobten Konstruktionen sind, doch im wesentlichen ebenfalls wieder bestimmte Hauptgruppen unterscheiden, welche hauptsächlich hinsichtlich der äußeren Anordnung, der Bildung der Wasser- und Dampfräume, der Führung der Heizgase, der Wasserzirkulation, des Verhältnisses des Wasserinhaltes zum Dampfraume, der Kombination der verschiedenen zur Aufnahme des Wassers dienenden Hohlräume (Zylinder, Sieder, Wasserrohre usw.) voneinander abweichen.

Die einfachste und älteste Form weisen die einfachen Walzenkessel auf, welche sowohl liegend als auch stehend, im ersteren Falle meist in Kombination mit darunter befindlichen Siedern ausgeführt werden.

Ein sehr verbreitetes System dieser Art, bei welchem die direkte Heizfläche aus zahlreichen, mit Wasser gefüllten dünnen Röhren, sogenannten Wasserröhren,



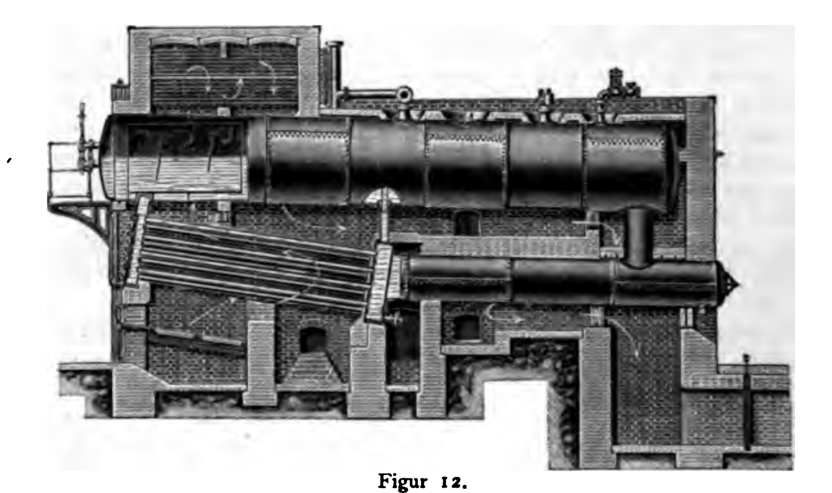

Figur 11.

gebildet wird, ist der von der Firma PETRY-DEREUX in Düren, Rheinland, gebaute Mac Nicolkessel, welcher in Figur 11 im Längsschnitt durch die Einmauerung, in Figur 12 teilweise in Schnitt durch den Kessel selbst abgebildet ist, welch letzterer noch mit einer, über dem vorderen Teil des Oberkessels liegenden Dampfüberhitzeranlage versehen ist. Die Führung der Heizgase ist durch ein-

gezeichnete weiße Pfeile erkenntlich gemacht. Die schräg liegenden Wasserröhren sind durch zwei Sammelkammern, eine vordere und eine hintere, mit dem zylindrischen Oberkessel verbunden, deren letztere auch das vordere Ende der beiden zylindrischen Sieder aufnimmt, während dieselben hinten durch je einen zylindrischen Stutzen mit dem Hinterteil des Oberkessels in Verbindung stehen. Hierdurch wird eine gute Zirkulation des Wassers vom hinteren, relativ kühlsten Ende des Oberkessels durch die beiden Sieder und die Wasserröhren hindurch nach der vorderen Hälfte des Oberkessels bewirkt.

Um eine möglichst hohe Ausnutzung der auf dem Rost erzeugten Wärme und hierdurch eine möglichst lebhafte Verdampfung zu bewirken, legt man die Feuerung bei den sogenannten Flammenrohrkesseln (mit einem, meist exzentrisch angeordneten oder zwei symmetrisch zur Mittelebene liegenden Flammenrohren) direkt in den Kessel selbst hinein. Solche Kessel bezeichnet man im Gegensatz zu dem oben besprochenen Systeme, bei welchem mit Unterfeuerung gearbeitet wurde, als solche mit Innenfeuerung.

Häufig werden diese Flammenrohrkessel auch noch mit einem zweiten, darüberliegenden, mit Heiz- oder Rauchrohren durchzogenen Kessel, einem Ober-



Figur 12.

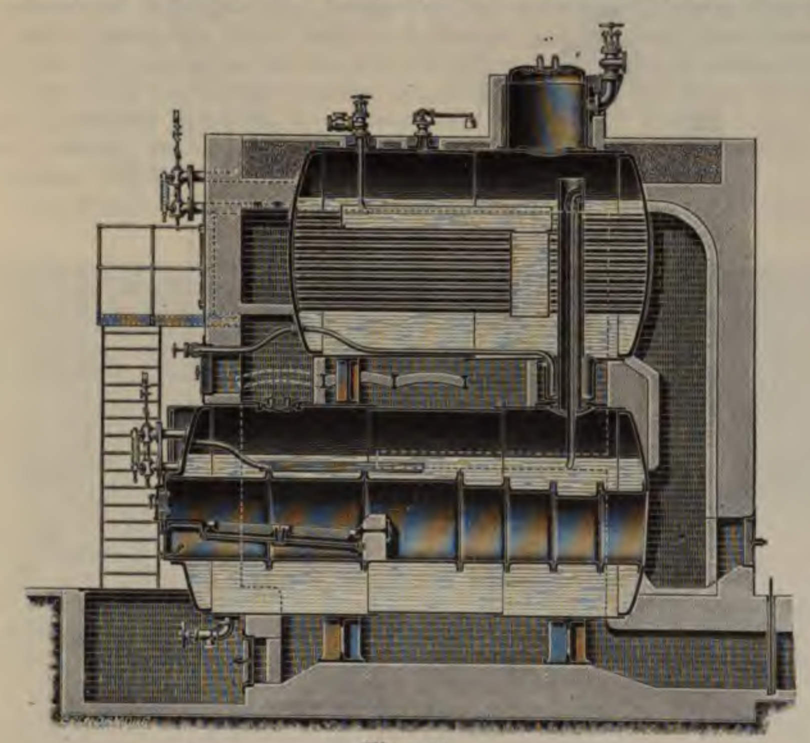
kessel kombiniert, welche Anordnung auf verhältnismäßig kleiner Grundfläche, also bei geringem vorhandenem Raum, eine sehr reichliche Heizfläche und Dampfentwickelung geben.

Eine Ausführung dieser Art der Firma H. Pauksch, Aktiengesellschaft in Landsberg a./Warthe, ist in Figur 13 im Längsschnitt dargestellt. Hierbei besitzt jeder Kessel seinen besonderen Dampfraum, indessen ist die Verbindung beider und die Abführung des Dampfes des Unterkessels in den Dampfraum des Oberkessels durch ein, am hinteren Ende befindliches, durch einen Verbindungsstutzen hindurchgeführtes Steigrohr bewirkt. Die Feuergase gehen zunächst durch beide Flammenrohre, hierauf in der hinteren Rauchkammer nach oben, durch die im Oberkessel befindlichen 90 Heizrohre nach vorn, von hier unter dem Oberkessel nach rückwärts, umspülen hierauf noch den Unterkessel von oben und unten und gehen schließlich in den, hinten anschließenden Rauchkanal und „Fuchs" mit dem, zur Regelung des Zuges dienenden Fuchsschieber, einer lotrecht verstellbaren Eisenplatte, in den Schornstein. Die Dampfentnahme erfolgt an der höchsten Stelle des Kessels aus dem zylindrischen Aufbau, dem Dom oder Dampfdom.

Im Gegensatz zu den vorbesprochenen Systemen, bei welchen das Wasser

sich in großen zylindrischen Gefäßen befindet und der Kessel infolgedessen eine große Wasserreserve enthält, er also auch größeren Betriebsschwankungen hinsichtlich des Dampfverbrauchs ausgesetzt werden kann, stehen die Wasserröhrenkessel, bei welchen sich das Wasser hauptsächlich in einer großen Menge zylindrischer Rohre von nur etwa 8—10 cm innerem Durchmesser befindet.

Bei denselben lassen sich zwei Hauptgruppen unterscheiden, solche Kessel, die in den Rohren zum Teil mit Wasser und zum Teil (am oberen Ende) mit Dampf gefüllt sind und nur einen verhältnismäßig kleinen Dampfsammelstutzen besitzen, und solche, welche auch noch mit einem, gleichfalls Wasser enthaltenden größeren Oberkessel versehen sind. Der Hauptrepräsentant der ersteren Gruppe ist der Rootskessel, bei welchem die schrägliegenden Rohre schlangenartig nach oben



Figur 13.

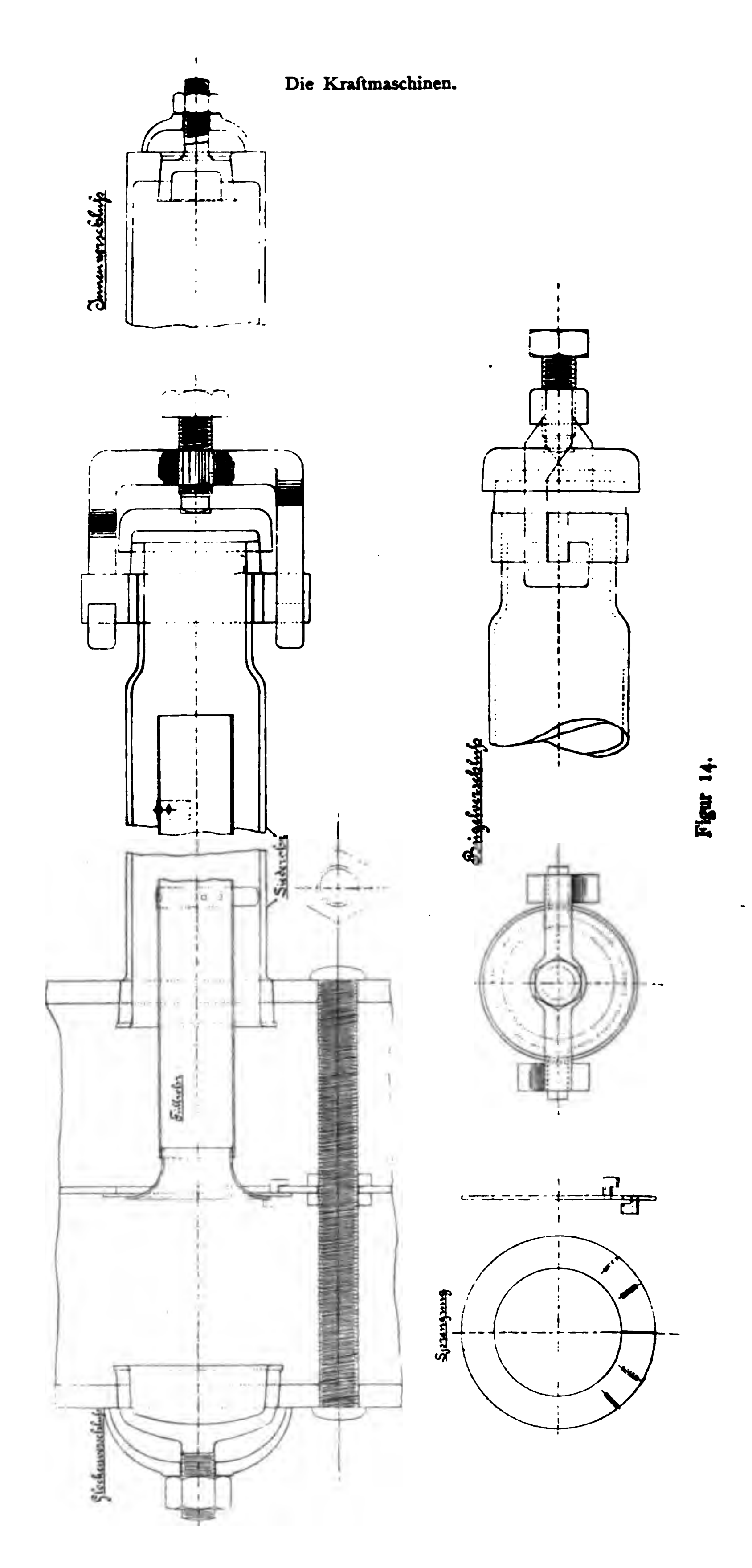
gewunden sind, und an den Enden durch, je zwei Rohre verbindende Formstücke abgeschlossen sind.

Die weitaus wichtigere Gruppe ist jedoch die zweite, bei welcher der Oberkessel auch noch zur Dampferzeugung dient.

Auch bei dieser Gruppe sind zwei Hauptunterscheidungen zu treffen, je nachdem die zahlreichen Wasserrohre an beiden Enden durch Sammelkammern mit dem Oberkessel und untereinander in Verbindung stehen, oder diese Verbindung nur an einer Seite, dem vorderen Ende, stattfindet, und die hinteren Enden geschlossen sind. Man unterscheidet darnach Wasserröhrenkessel nach dem Einkammer- und solche nach dem Zweikammersystem.

Als Hauptrepräsentant der ersteren Klasse ist der Dürrkessel zu nennen, welcher auf Tafel I abgebildet ist, während die Figuren 14 und 15 die Details der Anordnung der Wasserrohre zeigen.

Um eine möglichst intensive Wasserzirkulation zu erreichen, wendet Dürr zwei ineinander gefügte Rohre an, deren äußeres, Figur 14, in der hinteren



Figur 14.

Kammerwand eingewalzt ist, und am anderen Ende durch einen Bügelverschluß mit Deckel oder einen Innenverschluß, wie er gleichfalls in Figur 14 dargestellt ist, abgeschlossen ist. Das innere Rohr ist beiderseits offen und durch geeignete Stützen und einem Sprengring so gehalten, daß es genau in der Mitte des äußeren Rohres liegt.

Die vordere Wasserkammer ist nun durch eine dünne Scheidewand in zwei Teile getrennt, deren vordere das niedersinkende Wasser enthält, welches durch die trompetenartig erweiterten Mündungen der Innenrohre in die letzteren eintritt, nach rückwärts fließt, aus dem hinteren Ende desselben aus- und in den Zwischenraum zwischen innerem und äußerem Rohr eintritt, in welchem das Wasser- und Dampfgemisch aufsteigt. In der vorderen Rohrwand sind conachsial mit sämtlichen Rohrendeckel, sogenannte Glockenverschlüsse angebracht, nach deren Beseitigung nach erfolgtem Stillsetzen und Abblasen des Kessels die Innenrohre herausgezogen und die äußeren Rohre leicht gereinigt werden können.

Der richtige Abstand zwischen den Rohrkammerwänden sowie die gegenseitige Versteifung derselben wird durch schraubenförmige Distanz- oder Stehbolzen erreicht, deren Anordnung aus Figur 15 zu erkennen ist, welche auch die übrigen Details deutlich zeigt.

Ein Wasserrohrkessel der zweiten Gruppe endlich ist auf Tafel II abgebildet.




Figur 15.

Bei demselben sind zwei Wasserkammern, eine vordere und hintere vorhanden, in welche die Wasserrohre einmünden. Die Feuerung ist bei diesem eine Treppenrostvorfeuerung, welche sich in vorliegendem Falle, wo es sich um Verwendung der Holzabfälle einer Schneidemühle handelt, sehr gut eignet. Die Flamme stößt zunächst auf die beiden untersten Wasserrohrreihen, in welchem daher die Verdampfung eine besonders lebhafte ist. Von hier umspülen die Heizgase die Rohre und den Oberkessel in der, durch die Pfeile angedeuteten Art und Weise. Durch Abdeckglocken bezw. gemauerte Flachgewölbe sind hierbei die einzelnen Räume („Züge") voneinander getrennt.

Durch die hintere Rohrkammer sinkt das relativ kälteste Wasser nieder, verteilt sich in die Wasserrohre und steigt in denselben und durch die vordere Kammer nach oben, wodurch eine lebhafte Zirkulation des Kesselinhalts und

damit eine gute Verdampfung und Mitnahme der entstandenen Dampfblasen in dem Oberkessel bewirkt wird.

Die Dampfentnahme findet am vorderen Ende des Oberkessels durch einen Ablaßstutzen mit Dampfabsperrventil statt.

Die zahlreichen verschiedenen Ausführungen dieser Kessel unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Anordnung der Rohre, die Verbindung der Rohrkammern mit dem Oberkessel, den Einbau des Kessels und Oberkessels und die Anordnungen zur möglichsten Beförderung der Wasserzirkulation.

## § 6. Die Wahl des geeigneten Kesselsystemes für bestimmte Betriebszwecke.

Für die Wahl eines Kesselsystemes, welches bestimmten Anforderungen und Leistungen entsprechen soll, lassen sich im allgemeinen genaue Vorschriften nicht geben, da dieselbe von verschiedenen Faktoren beeinflußt wird. Ehe man sich jedoch für ein bestimmtes System entscheidet, sind die nachfolgenden Fragen zu untersuchen und zu beantworten, welche einige Anhaltspunkte für eine geeignete Wahl bieten. Es ist zu beachten

1. der Zweck des Dampfes,
2. die Art des Betriebes,
3. die Erfordernisse der Beschaffenheit des Dampfes,
4. der vorhandene Raum,
5. die Art des vorwiegend zu benutzenden Brennstoffes.

Bezüglich des Zweckes des Dampfes ist bereits im ersten Paragraphen näheres ausgeführt. Immer ist zu untersuchen, ob der Dampf vorwiegend zum motorischen Betriebe, oder zu Kochzwecken, Heizzwecken, zur Mischung mit Wasser und zur Herstellung von Lösungen von Chemikalien oder endlich für Trockenanlagen gebraucht wird. Für den ersten und letzten der genannten Zwecke wird namentlich Dampf von hoher Spannung und möglichst trockner oder womöglich überhitzter Dampf mit Vorteil anzuwenden sein, während für die übrigen genannten Zwecke, häufig Abdämpfe von der Dampfmaschine oder auch Dampf von verhältnismäßig geringer Spannung, welcher auch feucht sein kann, Verwendung finden kann.

Bezüglich der Art des Betriebes hat man sich zu fragen, ob es sich bei der projektierten Kesselanlage, um eine möglichst gleichmäßige, während vieler Stunden andauernde Dampfentnahme, womöglich Tag- und Nachtbetrieb handeln wird, oder ob ein sehr wechselnder Dampfverbrauch bezüglich der Dampfmenge und bezüglich der Aufeinanderfolge und Zeitdauer der Entnahme vorauszusehen ist.

Die Beschaffenheit des Dampfes richtet sich ebenfalls nach dem Zwecke und ist zu beachten, daß, wie bereits unter 1. erwähnt, für motorischen Betrieb möglichst trockner, ja überhitzter Dampf gewünscht wird. Es kommt ferner hierbei für bestimmte chemische Prozesse die Temperatur des Dampfes bezw. die Spannung desselben in Frage und kann auch hierdurch die Wahl des Kesselsystemes bedingt sein, da man bei sehr hohen Drücken, z. B. über 10 Atm., und großer Dampfmenge im allgemeinen die Wasserröhrenkessel den anderen Systemen vorziehen wird.

Eine wichtige Frage ist ferner diejenige nach dem vorhandenen Raum. Sehr häufig ist der letztere, namentlich bei Erweiterungen vorhandener Dampfkesselanlagen, außerordentlich beschränkt und ist daher mit einer möglichst hohen Verdampfungsziffer bezogen auf den qm der vorhandenen Grundfläche zu rechnen. Aus diesem Grunde finden bei sehr beschränktem Raume namentlich die kombinierten Flammrohr- und Röhrenkessel[1] mit Vorliebe Anwendung, oder diejenigen

[1] Figur 13 p. 53.

Systeme, welche mit einer, durch eine künstliche Zirkulationsvorrichtung bewirkten verhältnismäßig hohen Ausnutzung der Heizfläche arbeiten.

Auch durch die Art des Brennstoffes endlich kann unter Umständen die Wahl des Kesselsystemes bedingt sein, wenn z. B. der Kessel mit Abgasen aus Flamm-, Schweiß, Puddel-, Schmelz- und anderen Öfen geheizt oder auch durch die brennbaren Abgase von Generatoren, z. B. Hochöfen, Koksöfen, Braunkohlendestillationsöfen (Schweelgase) betrieben werden soll oder wenn ein sehr feinkörniger, griesartiger oder selbst staubförmiger Brennstoff, z. B. auch die Abfälle aus Kohlenwäschen oder Holzabfälle oder sonstige kohlenstoffhaltige Abfallstoffe verbrannt werden sollen, in welchem Falle stets ein Kessel mit Vorfeuerung und besonders mit Treppenrostfeuerung Anwendung finden dürfte,[1] welcher jedoch wieder einen verhältnismäßig großen Raumbedarf bedingt. Gerade aus letzterem Beispiel ersieht man, daß nicht jedes System sich für jede Anlage in gleicher Weise eignet. Im großen und ganzen kann man folgende drei Hauptregeln aufstellen:

1. Bei gleichbleibender, ziemlich regelmäßiger Dampfentnahme und beschränktem Raume finden Wasserohrkessel mit Vorliebe Anwendung.
2. Bei sehr wechselnder Dampfentnahme und genügendem Raume sind Kessel mit großem Dampf- und Wasserraume, also Walzenkessel mit einem oder zwei Flammrohren beliebt.
3. Bei denselben Anforderungen, wie unter 2., jedoch sehr beschränktem Raume, wird man zu kombinierten Flammrohr- und Heizrohrkesseln greifen müssen.

## § 7. Die weitere Ausrüstung oder Armatur der Kessel.

Man unterscheidet zwischen der sogenannten groben und feinen Armatur. Zur ersteren gehören alle jene Eisenteile, welche teils eingemauert werden, teils nachträglich eingesetzt werden, also: Die Roststäbe, das Feuergeschränk mit der Heiztür, die Mauerverankerungen, die Einsteigplatten und -Türen, die Kesselböcke, die Schieber im Fuchs, die Zugvorrichtung und Gegengewichte für die Bewegung des letzteren usw.

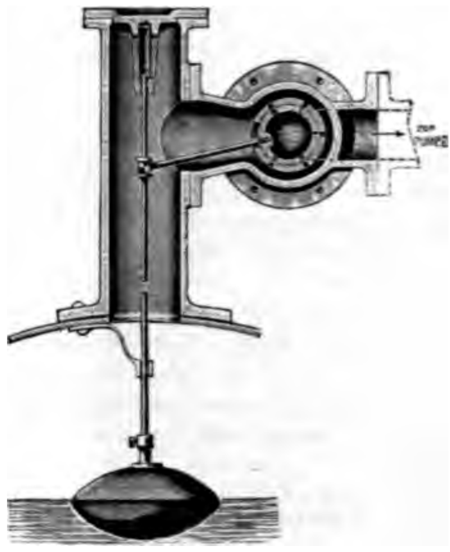
Zur letzteren gehören alle jene zur Sicherheit des Kessels erforderlichen Armaturen, welche gesetzlich vorgeschrieben sind, sowie jene Sicherheitsvorrichtungen, welche außerdem zur größeren Betriebssicherheit zulässig sind. Gesetzlich vorgeschrieben sind folgende acht Teile für jeden Dampfkessel.

1. ein Speiseventil (mit Rückschlagventil),
2. und 3. zwei voneinander unabhängige, zuverlässige Vorrichtungen zur Speisung des Kessels,
4. und 5. zwei voneinander unabhängige Vorrichtungen zur Erkennung des Wasserstandes im Inneren des Dampfkessels, welche mit einer Marke zur Kennzeichnung des für den Dampfkessel festgesetzten niedrigsten Wasserstandes versehen sind,
6. ein Sicherheitsventil,
7. ein Manometer, mit einer Marke für den höchsten zulässigen Dampfdruck (gewöhnlich einem roten, deutlich sichtbaren Strich, über welchen hinaus das Manometer nicht spielen darf),
8. Ein Fabrikschild an dem Dampfkessel mit Angabe der zulässigen höchsten Dampfspannung, des Namens des Fabrikanten des Kessels, der laufenden Fabriksnummer und des Jahres der Anfertigung desselben.

---

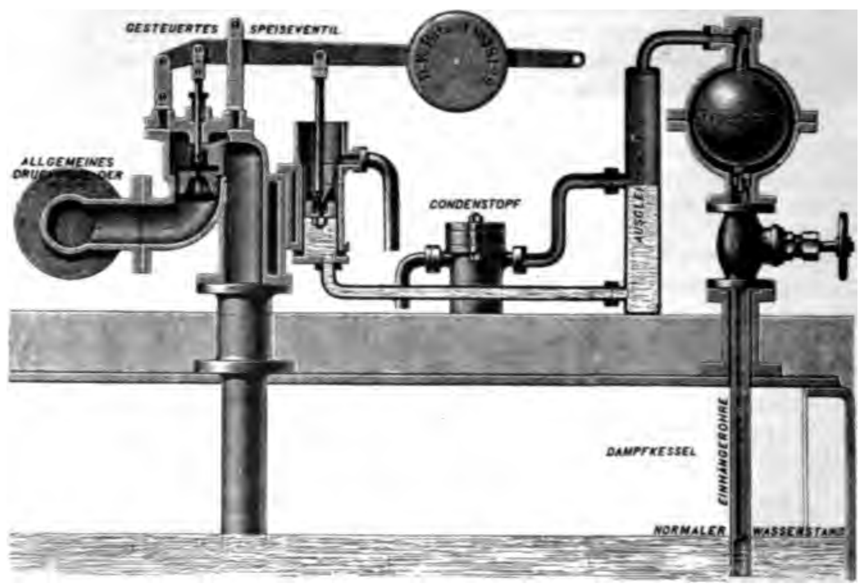
[1] Vergl. Tafel II und das oben p. 55 dazu Bemerkte.

Außer diesen gesetzlich vorgeschriebenen feinen Armaturen werden namentlich häufig selbsttätige Apparate angewandt, welche einerseits bei dem Sinken des Wasserstandes unter den normalen oder auch unter den tiefsten Wasserstand eine Dampfkesselspeisevorrichtung selbsttätig in Wirksamkeit setzen, andererseits in diesem Falle Alarmsignale ertönen lassen, wodurch der Kesselwärter auf das zu tiefe Sinken des Wasserstandes aufmerksam gemacht werden soll. Einige Vorrichtungen dieser Art seien im folgenden kurz beschrieben.



Figur 16.

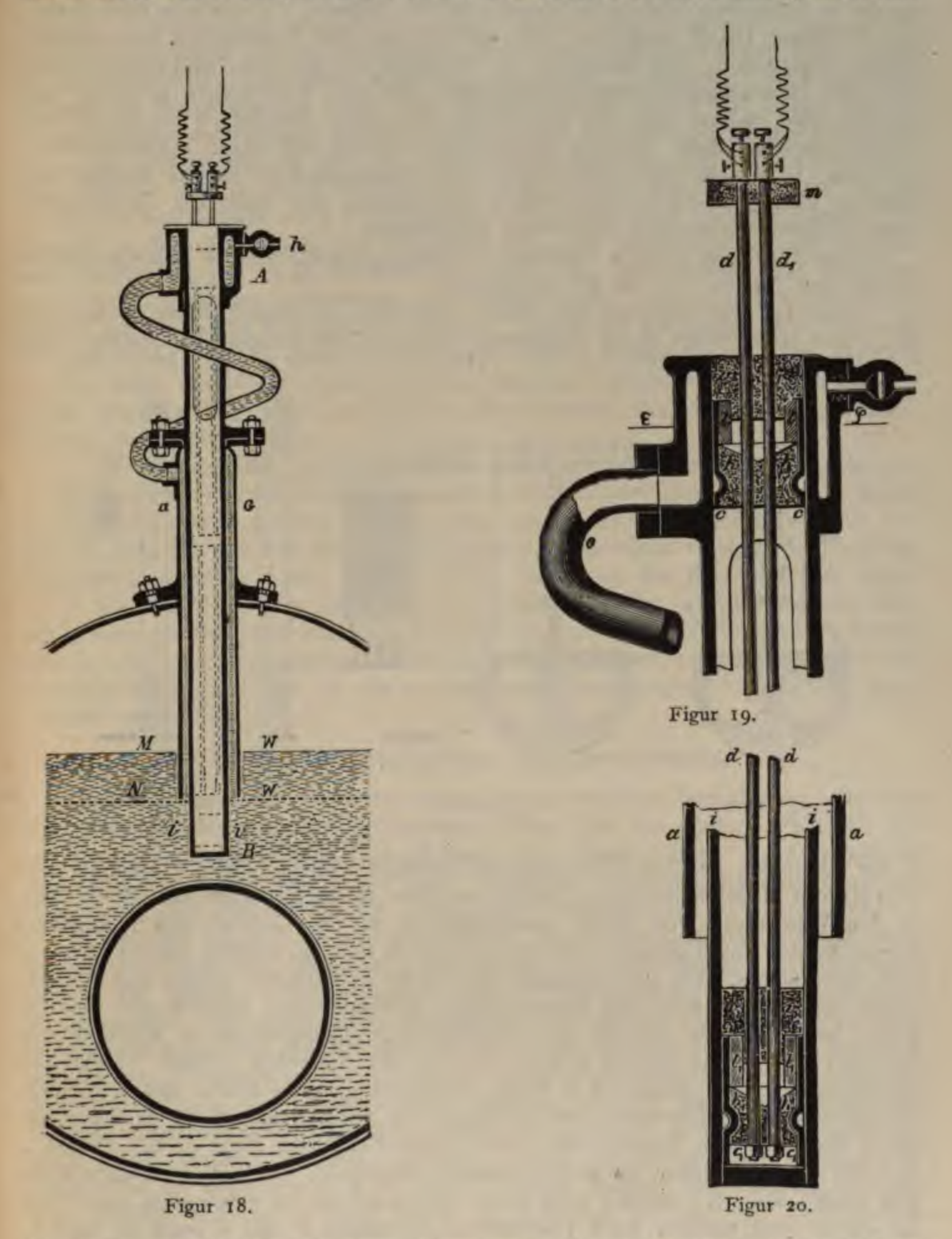
Bei dem in Figur 16 abgebildeten Speisewasserregler von Weinmann & Lange befindet sich auf dem Kessel ein mit dem Dampfraume in Verbindung stehendes Rohr, in welchem durch eine mittels eines Schwimmers bewegte Stange ein Ringschieber um einen bestimmten Betrag in einer zylindrischen Büchse verdreht werden kann. In der höchsten Stellung des Schwimmers sind die korrespondierenden Öffnungen des Schwimmers und des zylindrischen Gehäuses gegeneinander versetzt, also verschlossen, während bei der tiefsten Lage des Schwimmers dieselben, wie in der Figur gezeichnet, miteinander in Verbindung stehen, sodaß gespannter Kesseldampf durch den Ringschieber und eine besondere Leitung zur Dampfspeisepumpe strömen kann, dieselbe in Bewegung




Figur 17.

setzt und so lange Wasser in den Kessel pumpt, bis der normale Wasserstand wieder erreicht ist. Hierbei wird der Schwimmer wieder gehoben und der Ringschieber wieder so weit gedreht, daß der Dampfdurchlaß abgesperrt wird. Bei

dem selbsttätigen Dampfkesselspeiseapparat von F. W. Fischer, Figur 17, beruht die Wirkung im wesentlichen darauf, daß bei genügendem Wasserstand ein gesteuertes Speiseventil von der Druckleitung der Pumpe zum Dampfkessel geschlossen gehalten wird, während dasselbe im Moment der Gefahr geöffnet und



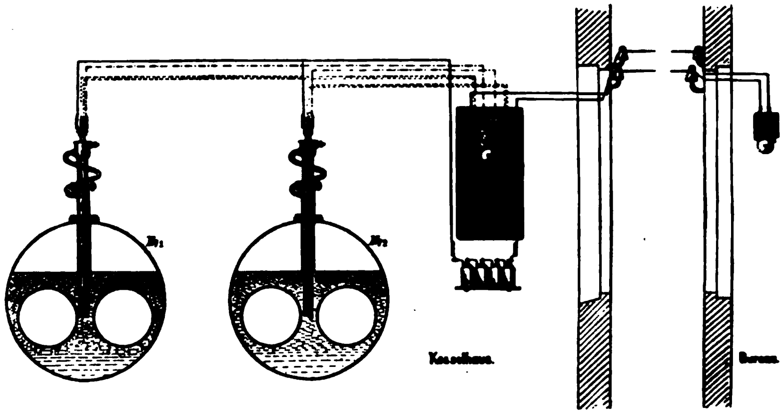

Figur 18. Figur 19. Figur 20.

hierdurch von der Pumpe bezw. einem unter Druck stehenden Wasserbehälter Speisewasser in den Kessel eingeführt werden kann. Sinkt nämlich der Wasserspiegel unter den normalen Wasserstand, so tritt in das von dem Steuerventilgehäuse in den Kessel führende Einhängerohr, welches vorher mit Wasser gefüllt war, Dampf ein. Das Gewicht des kugelförmigen Steuerventilschwimmers ist so

bemessen, daß derselbe, wenn das Gehäuse mit Wasser gefüllt ist, das am oberen Ende befindliche Ventil fest gegen seinen Sitz drückt, dagegen, sobald Dampf in das Gehäuse tritt, die Kugel sinkt, das Ventil öffnet und dem Dampf den Übertritt in das daneben befindliche Ausgleichsgefäß gestattet. Hierdurch wird auf die in demselben befindliche Sperrflüssigkeit (Wasser, Öl, Glyzerin oder dergl.) ein derartiger Druck ausgeübt und auf den an der Ventilstange angreifenden Kolben übertragen, daß hierdurch die Wirkung des auf dem einarmigen Hebel sitzenden Belastungsgewichtes ausgeglichen und das Wasserventil gehoben und geöffnet wird, worauf aus dem allgemeinen Druckrohr der Pumpe Wasser in den Kessel gelangen kann. Ist der Wasserspiegel wieder auf seinen normalen Stand gestiegen, so taucht das untere Ende des Einhängerohres in das Wasser ein, dasselbe wird jetzt wieder ganz mit Wasser gefüllt, also auch die Steuerventilkugel wieder gehoben und das Ventil geschlossen.

Die Einrichtung eines Universalsicherheitsapparates von R. Schwartzkopf ist aus den Figuren 18 bis 20 zu ersehen.

Figur 18 zeigt zunächst den Einbau desselben im Kessel, Figur 19 und 20 das obere und untere Ende desselben, Figur 21 die Anordnung derartig, daß



Figur 21.

in die Leitungen des Apparates Fernmeldeanlagen zwischen dem Kesselhaus und dem Kontor eingeschaltet sind. Das Wesentliche dieses Apparates besteht in dem, in den Wasserraum von außen hineinragenden in der Gegend des niedrigsten Wasserstandes unten offenen Rohr *A*, in welchem sich ein zweites mit der äußeren Luft verbundenes, aber unten geschlossenes Rohr *i i* befindet. Durch den Dampfdruck des Kessels wird der Zwischenraum zwischen dem äußeren und inneren Rohr, sowie die an ersteres sich anschließende Dampfspirale *e* während des Betriebes mit Wasser gefüllt, welches sich an der Außenluft abkühlt. Sinkt der Wasserstand jedoch unter die in Figur 18 gekennzeichnete Marke des niedrigsten Wasserstandes, so fällt momentan das ganze im äußeren Rohre bis zur obersten Stelle hin enthaltene Wasser nach unten, worauf sich das Rohr *a*, die Spirale *e* und die obere Kammer, an welche letztere anschließt, mit heißem Dampf füllt. Das innere Rohr *i*, *i* enthält zwei Leiter $d$, $d_1$, welche für gewöhnlich durch die am oberen und unteren Ende befindlichen Nichtleiter $v$ und $k$ bezw. $v_1$ und $k_1$ voneinander isoliert sind. Zwischen $v$ und $k$ am oberen und unteren Ende ist je ein Ring $l$ bezw. $l_1$ aus einer leicht schmelzbaren Metalllegierung eingeschaltet, deren oberer schmilzt, sobald der Kesseldampf durch die Schlange *e* in den oberen Raum (Figur 19) eintritt. Das geschmolzene Metall fließt in die konische Öffnung des Isolators *k* und stellt hierdurch einen Kontakt zwischen den Leitern

$e$ und $e_1$ her, worauf das Warnsignal ertönt. Der am unteren Ende des Rohres $i$ eingesetzte gleichfalls aus leicht schmelzbarer Metalllegierung bestehende Ring $l_1$ liegt dauernd im Unterwasserspiegel und tritt dann in Tätigkeit, wenn der Druck des Kessels, also auch die zugehörige Dampf- und Wassertemperatur eine bestimmte Maximalgrenze überschritten haben sollte, wobei in gleicher Weise, durch das in die konische Öffnung einfließende Metall der Strom geschlossen wird. Beide Sicherheitsvorrichtungen wirken somit völlig unabhängig voneinander, die obere beim Sinken des Wasserspiegels unter den zulässig tiefsten Stand, die untere bei der Überschreitung des höchsten Dampfdruckes bezw. der zugehörigen Dampftemperatur.

Im allgemeinen ist über die vorgenannten Apparate folgendes zu bemerken. Da dieselbe nur dann in Wirksamkeit treten, wenn der Wasserstand zu tief sinkt, was bei einigermaßen aufmerksamer Kesselbedienung überhaupt nicht vorkommt, so tritt sehr häufig der Übelstand ein, daß diese Apparate oft wochen- und monatelang gar nicht funktionieren, daher die beweglichen Teile derselben sich leicht festsetzen, festrosten oder festbrennen, jedenfalls aber in vielen Fällen im geeigneten Augenblicke versagen. Auch die elektrischen Vorrichtungen können häufig, gerade dann durch irgend welche Zufälligkeiten außer Wirkung treten, wenn ein Signal durch dieselben gegeben werden soll. Dies kann z. B. durch Verschmutzen oder Beschlagen oder Verrosten der elektrischen Kontaktflächen verursacht werden.

Es ist daher für das einigermaßen zuverlässige Wirken dieser Apparate unbedingt erforderlich, daß dieselben mindestens täglich oder doch wöchentlich einmal in Tätigkeit gesetzt werden. Andererseits bergen solche Apparate die große Gefahr in sich, daß die Kesselwärter sich zu sehr auf dieselben verlassen und namentlich nachts nicht genügend für rechtzeitige Speisung des Kessels Sorge tragen.

So empfehlenswert die genannten Apparate daher an und für sich sind, so können sie doch niemals einen pflichttreuen, zuverlässigen und geübten Kesselwärter oder dergl. entbehrlich machen und bleibt letzterer trotz aller solcher Vorsichtsmaßregeln nach wie vor die zuverlässigste „Sicherheitsvorrichtung“ für jeden Dampfkesselbetrieb.

## § 8. Die Untersuchung von Dampfkesseln.

Sowohl nach der Inbetriebsetzung neu aufgestellter Dampfkessel, als auch nach längerer Betriebsdauer vorhandener Kessel sind im ersteren Falle zur Beurteilung der Leistung des Dampfkessels, im letzteren Falle zur fortlaufenden Kontrolle der Gesamtanlage auf ihren Nutzeffekt oder Wirkungsgrad bezw. die Ausnutzung des Brennstoffes die Kessel einer Untersuchung zu unterwerfen.

Dieselbe hat sich im wesentlichen auf die Bestimmung des Brennmaterialverbrauches und der erzeugten Dampfmenge zu beschränken. Außerdem ist jedoch für genaue Untersuchungen eine Wärmeverteilung oder Wärmebilanz wünschenswert, für welche noch verschiedene andere Messungen erforderlich sind, so z. B. diejenige der Herdrückstände, ferner die Untersuchung der Zusammensetzung und Temperatur der Heizgase. Im nachfolgenden ist ein Schema für die Untersuchung von Dampfkesseln gegeben, welches auf Grund eines vom Berliner Dampfkesselrevisionsverein auf der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1896 ausgeführten, sehr genauen Verdampfungsversuches aufgestellt ist. Hierbei ist zu bemerken, daß für jeden Versuch, welcher Anspruch auf Genauigkeit erheben will, in gleicher Weise zu verfahren ist und das nachstehende Schema daher als vorbildlich angesehen werden kann. In demselben sind zunächst die Resultate des Versuches in der üblichen Reihenfolge gegeben, hierauf die Wärmeverteilung, während sodann eine Zusammenstellung der zu messenden und zu berechnenden Werte zur leichteren Ausführung der Untersuchung gegeben ist, welche jedoch nicht in das eigentliche Versuchsprotokoll eines Versuches aufzunehmen ist. Letzteres schließt vielmehr mit V., Nr. 28, ab.

## Schema für die Untersuchung von Dampfkesseln.

**Leistungsversuch an einem Leinhass-Kessel mit zwangläufigem Wasserumlauf mittels Dubiau-Pumpe (D. R. P. Nr. 74865) im Hauptkesselhaus der Berliner Gewerbeausstellung 1896, ausgeführt vom Dampfkesselrevisionsverein Berlin.**

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Datum des Versuchstages | | 3. Sept. 1896 | 4. Sept. 1896 |
| 2. | Heizfläche des Kessels | qm | 150,20 | 150,20 |
| 3. | Rostfläche des Kessels | „ | 5,78 | 5,78 |
| 4. | Heizfläche / Rostfläche | „ | 26,13 | 26,13 |
| 5. | Dauer des Versuches | Stunden | $7^1/_4$ | $8^1/_3$ |
| | **I. Brennmaterial** (Art desselben, Bezugsort, Grube). | | | |
| 6. | Kohlenverbrauch im ganzen | kg | 4212 | 5215,5 |
| 7. | Kohlenverbrauch auf 1 qm Rostfläche in der Stunde | „ | 101,70 | 108,30 |
| 8. | Kohlenverbrauch auf 1 qm Heizfläche in der Stunde | „ | 3,91 | 4,17 |
| 9. | Heizwert des Brennmaterials für 1 kg | W.E. | 7095 | 6902 |
| | **II. Herdrückstände.** | | | |
| 10. | Schlacke und Asche im ganzen | kg | 589,40 | 409,90 |
| 11. | Schlacke und Asche in % der verheizten Kohlen | „ | 14,00 | 7,90 |
| 12. | Gehalt der Rückstände an Kohlenstoff in | % | 40,19 | 24,53 |
| | **III. Heizgase, vor dem Rauchschieber.** | | | |
| 13. | Kohlensäure | Vol.-Proz. | 14,07 | 12,74 |
| 14. | Sauerstoff | „ | 6,11 | 5,60 |
| 15. | Kohlenoxyd | „ | — | 0,76 |
| 16. | Stickstoff | „ | 79,92 | 80,90 |
| 17. | Vielfaches der theoretischen Luftmenge | | 1,404 | 1,352 |
| 18. | Temperatur der Heizgase | °C | 355 | 375 |
| 19. | Temperatur der Verbrennungsluft | „ | 21,4 | 25,6 |
| 20. | Zugstärke | mm Wassersäule | 15,1 | 15,8 |
| | **IV. Speisewasser.** | | | |
| 21. | Verdampfte Menge im ganzen | kg | 30622 | 37522 |
| 22. | Verdampfte Menge auf 1 qm Heizfläche in der Stunde | „ | 28,45 | 29,99 |
| 23. | Temperatur des Speisewassers | °C | 15,60 | 15,65 |
| 24. | Dampfspannung | Atm. | 9,46 | 9,45 |
| 25. | Verdampfung eines kg Kohle von Wasser von 15,6 °C in Dampf von 9,45 Atm. | „ | 7,27 | 7,19 |
| 26. | Verdampfung eines kg Kohle berechnet auf Speisewasser von 0° in Dampf von 100° | „ | 7,37 | 7,30 |

**V. Wärmeverteilung** (Bilanz).

| | 3. September 1896 | | 4. September 1896 | |
|---|---|---|---|---|
| | W.E. | % | W.E. | % |
| 27. Nutzbar gemacht zur Dampfbildung (berechnet) W.E. bezw. % | 4697 | 66,20 | 4647 | 67,33 |
| 28. Wärmeverluste: | | | | |
| a) in den Herdrückständen (berechnet) W.E. bezw. % | 450 | 6,33 | 115 | 2,25 |
| b) durch den Schornstein (berechnet) W.E. bezw. % | 1145 | 16,13 | 1299 | 18,82 |
| c) durch verbrannte Gase (berechnet) W.E. bezw. % | — | — | 35 | 0,57 |
| d) durch Strahlung, Leitung usw. (Rest) W.E. bezw. % | 803 | 11,34 | 766 | 11,03 |
| Zusammen | 7095 | 100,00 | 6902 | 100,00 |

## Zu messende Werte.

A. **Brennstoff.** Menge (durch Wägung).
Heizwert (durch Analyse bezw. Kalorimeter einer Durchschnittsprobe).

B. **Herdrückstände.** Menge (durch nachträgliche Wägung der gesamten Schlacken und Achse).
Kohlenstoffgehalt (durch Analyse einer Durchschnittsprobe).

C. **Speisewasser.** Menge (a. durch Wägung),
(b. durch Messung, Schwimmer in Bassins, Wassermesser),
(c. aus der Pumpe, Hubzahl, Dimensionen).
NB. a) am Besten und Genauesten.
b) am Schlechtesten und Ungenauesten.

D. **Heizgase.** Analyse mit Orsat- oder ähnlichen Apparaten.

E. **Zugstärke.** Durch Zugmesser.

F. **Temperaturen.** Durch Thermometer bezw. Pyrometer.
a) Luft im Kesselhaus,
b) Heizgase (pyrometrisch) vor dem Rauchschieber,
c) Speisewasser,
d) Asche und Schlacke (unmittelbar nach Abzug aus dem Kessel),
e) des Betriebsdampfes (aus den Dampftabellen von ZEUNER, FLIEGNER, LANDOLT usw.).

## Zu berechnende Werte.

A. Brennstoff für 1 qm Rostfläche und 1 qm Heizfläche stündlich.
B. Vielfaches der theoretischen Luftmenge.
C. Verdampfungsmenge in kg bezogen auf 1 kg Kohle stündlich (von der Temperatur des Speisewassers in Dampf von $x$ Atm.).
D. Verdampfungsmenge in kg bezogen auf 1 kg Kohle stündlich (von $0^0$ zu $100^0$).
E. Verdampfungsmenge in kg bezogen auf 1 qm Heizfläche stündlich.
F. Wärmeverteilung (siehe oben unter V.).

Zu dem vorstehenden Schema ist folgendes zu bemerken:

Das Verhältnis der in Nr. 27 angegebenen, zur Dampfbildung nutzbar gemachten Wärmemenge zu dem Heizwert des Brennstoffes Nr. 9 bezeichnet man als den Wirkungsgrad des Dampfkessels. Der erstere Wert wird gewöhnlich als die Verdampfungsmenge von $0^0$ in $100^0$ angegeben (vergl. D. der zu berechnenden Werte und Nr. 26 der Tabelle).

Beträgt z. B. der Dampfdruck 9,47 Atm. Überdruck (10,4 abs.), die Wassertemperatur $t_w = 11^0$ C, so ergibt sich die zugehörige Dampftemperatur nach den Tabellen für gesättigten Wasserdampf zu $181{,}01^0$ und die zugehörige Verdampfungswärme zu 662 W.E. Sind nun 7,745 kg Wasser in der Stunde verdampft, so ergibt sich die Gesamtwärmemenge zu $7{,}745 \cdot (662 - 11) = 7{,}745 \cdot 651 = 5042$ W.E. Für die Verdampfung von $0^0$ auf $100^0$ sind für 1 kg 637 W.E. erforderlich, mithin ergibt sich die Dampfmenge zu $\frac{5042}{637} = 7{,}915$ kg. Der Wirkungsgrad des Kessels berechnet sich demnach zu $\eta_k = \frac{5042}{7198} \cdot 100 = 70{,}05\,^0/_0$, worin der Heizwert des Brennstoffes = 7198 W.E. für 1 kg beträgt. Bezüglich der zu messenden Werte ist zu bemerken, daß für das Speisewasser die Ermittelung der Wassermenge durch Wägung im Sammelbehälter, aus welchem die Speisepumpe saugt, am genauesten ist. Zu diesem Zwecke ist vor dem Versuche ein Sammelbehälter bis zu einer bestimmten Marke zu füllen, sodann die Menge des in demselben abgewogenen Wassers zu notieren und nach beendigtem Versuche diejenige Wassermenge, welche zum Wiederauffüllen des Behälters bis zur bestimmten Marke erforderlich ist, in Abrechnung zu bringen.

Bei der Bestimmung der Wassermenge durch Messung ist ebenfalls ein möglichst genau zylindrisches Gefäß anzuwenden, dasselbe bis zu einer bestimmten Marke zu füllen und nach beendetem Versuche aus dem Höhenabstand des an-

fänglichen und schließlichen Wasserstandes die verbrauchte Wassermenge zu berechnen. Die Bestimmungen der Wassermenge aus der Speisepumpe, deren Hubzahl und Inhalt ist weniger genau und kann daher nur angewandt werden, wenn andere Hilfsmittel nicht vorhanden sind.

### § 9. Bestimmungen und Gesetze über Dampfkessel.

A. Reichsgesetze.[1]

a) Maßgebend für die Anlagen von Dampfkesseln sind die §§ 24, 25, 49 und 147 der Reichsgewerbeordnung vom 21. Juni 1869, bezw. 1. Januar 1873.

b) Hierzu kommen die allgemein polizeilichen Bestimmungen über die Anlegung von Dampfkesseln (Erlaß des Bundesrates auf Grund des § 24 der Reichsgewerbeordnung, gemäß Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 5. August 1890). Dieselben enthalten folgende Hauptabschnitte:

I. Bau der Dampfkessel,
II. Ausrüstung der Dampfkessel,
III. Prüfung der Dampfkessel,
IV. Aufstellung der Dampfkessel,
V. Bewegliche Dampfkessel (Lokomobilen usw.),
VI. Schiffsdampfkessel,
VII. Allgemeine Bestimmungen.

c) Bestimmungen über die Genehmigung, Prüfung und Revision der Dampfkessel (nach einer Vereinbarung der verbündeten Regierung des Reiches in der Bundesratssitzung vom 3. Juli 1890).

B. Für Preußen gültig.

1. Preußisches Gesetz, den Betrieb der Dampfkessel betreffend (vom 3. Mai 1872).

2. Anweisung, betreffend die Genehmigung und Untersuchung der Dampfkessel (Erlaß des preußischen Ministers für Handel und Gewerbe vom 16. März 1892). Das letztere enthält:

I. Allgemeine Bestimmungen,
II. Anlegung der Dampfkessel,
III. Inbetriebsetzung der Dampfkessel,
IV. Prüfung nach einer Hauptausbesserung,
V. Regelmäßige technische Untersuchungen und
VI. Gebühren.

2. Kapitel.

## Die Dampfmaschinen.

### § 1. Die Wirkungsweise des Dampfes in den Dampfmaschinen.

Die weitaus größte Anwendung findet der Dampf zur Krafterzeugung in den sogenannten Kolbendampfmaschinen, während er in neuerer Zeit auch in Dampfmaschinen mit rasch umlaufenden Rädern, den sogenannten Dampfturbinen, in täglich steigendem Maße nutzbar gemacht wird.

[1] Sämtliche in Betracht kommenden Reichs- und preußischen Landesgesetze, sowie die Anleitung zur Herstellung eines Antrages zur Aufstellung einer Kesselanlage, finden sich zusammengestellt in der recht empfehlenswerten Broschüre „Vorschriften, betreffend die Anlegung, Beaufsichtigung und den Betrieb von Dampfkesseln und Dampffässern." Verlag von Otto nidt, Hagen in Westfalen. 1900. Preis 1 Mk.

Die erstere Klasse der Dampfmaschinen hat ihren Namen daher, daß in einem geschlossenen Zylinder eine kreisrunde Scheibe, der Dampfkolben, sich abwechselnd von dem einen nach dem anderen Ende hin und her bewegt und diese Bewegung durch den Zylinderdeckel hindurch nach außen auf das Triebwerk der Dampfmaschine überträgt. Während bei dem letzteren wie bei den Wasserturbinen durch eine oder mehrere aus düsenförmigen Öffnungen mit großer Geschwindigkeit ausströmenden Dampfstrahlen eine oder mehrere auf einer Achse sitzenden Räder in rasche Umdrehung versetzt werden.

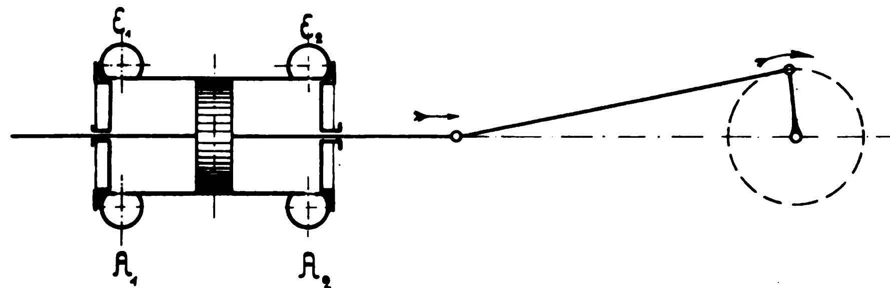
Während somit bei dem ersteren die hin- und hergehende Bewegung des Dampfkolbens erst durch das Triebwerk der Maschine in eine umlaufende oder drehende Bewegung umgesetzt werden muß, haben die Dampfturbinen den Vorzug, daß durch die Bewegung des Antriebsorganes direkt diese drehende Bewegung bewirkt wird.

## A. Die Kolbenmaschinen.

Die in Figur 22 dargestellte schematische Figur eines Dampfzylinders mit seinem zugehörigen Triebwerk gestattet die Wirkungsweise des Dampfes im Dampfzylinder bei einer solchen Maschine genau zu verfolgen.

Es bezeichnet $E_1$ das hintere, $E_2$ das vordere Einlaßorgan des frischen Dampfes, $A_1$ das hintere und $A_2$ das vordere Auslaßorgan des verbrauchten Dampfes.

Denkt man sich das Organ $E_1$ (dasselbe kann entweder ein Schieber, oder ein Ventil oder ein Hahn oder ein ähnliches Absperrorgan sein) geöffnet, während




Figur 22.

gleichzeitig $A_1$ geschlossen ist, so strömt hinter dem Kolben frischer Dampf ein, welcher denselben hierdurch in der Richtung des Pfeiles nach rechts bewegt, da auf der anderen Kolbenseite sich nur Dampf befindet, welcher zur Ausströmung gelangt und daher nur einen geringen Gegendruck ausübt. Läßt man den Dampf während der ganzen Dauer des Kolbenweges oder Hubes einströmen, wie es bei den ältesten Dampfmaschinen der Fall war, so nennt man diese Wirkung des Dampfes Volldruck. Eine solche Wirkung ist jedoch außerordentlich unpraktisch und unsparsam, da die Haupteigenschaft des Dampfes, seine Expansionskraft nicht ausgenutzt wird.

Wird jedoch das Organ $E_1$ geschlossen, sobald der Kolben nur einen bestimmten Teil seines Hubes zurückgelegt hat, so findet die Dampfienströmung nur bis zu diesem Punkte statt, man nennt diese Periode die Einströmungs- oder Admissionsperiode, während welcher der Druck des Dampfes nahezu unverändert und je nach der Lage der Maschinen zum Dampfkessel nahezu gleich dem Kesseldruck ist. Nach Abschluß des Organes $E_1$ wirkt der im Zylinder enthaltene Dampf durch seine Ausdehnung (Expansion), indem sich bei zunehmendem Volumen der Druck allmählich verringert. Diese Expansion wird bis nahezu an das äußerste Ende des Kolbenhubes fortgeführt, worauf die Aus-

strömung des Dampfes durch das Organ $A_1$ beginnt, welche über die äußerste Endlage des Kolbens hinaus während des Rückgangs des Kolbens nach links andauert, bis derselbe fast wieder in seiner äußersten hinteren Stellung angelangt ist. Jetzt wird das Organ $A_1$ kurz vor dieser Endstellung abgeschlossen, so daß der noch im Zylinder enthaltene verbrauchte Dampf oder Abdampf bei der Weiterbewegung des Kolbens nach links derart verdichtet oder komprimiert wird, daß sein Druck nahezu den Anfangsdruck des frisch einströmenden Dampfes wieder erreicht.

Man unterscheidet also die folgenden vier Perioden:

1. Die Einströmungs- oder Admissionsperiode,
2. die Expansionsperiode,
3. die Ausströmungsperiode,
4. die Kompressionsperiode.

Genau dieselben Perioden finden auf der vorderen, rechten Zylinderseite durch richtiges Öffnen und Schließen der Organe $E_2$ und $A_2$ statt. Um letzteres zu bewirken, bedarf es besonderer Mechanismen, welche man die Steuerung der Dampfmaschinen nennt. Hierzu gehören demnach sowohl die Ein- und Auslaßorgane, Schieber, Ventile oder Hähne $E_1$, $E_2$ und $A_1$, $A_2$, als auch die von der Maschine in Bewegung gesetzten eigentlichen Steuerungsmechanismen, welche das rechtzeitige Öffnen und Schließen der Ein- und Auslaßorgane auf jeder Zylinderseite bei jedem Hube auszuführen haben.

Der durch die Organe $A_1$ und $A_2$ ausgelassene Dampf kann entweder in die äußere Atmosphäre ausströmen, in welchem Falle der Gegendruck auf der Abdampfseite des Kolbens etwas mehr als eine Atmosphäre beträgt.

Es ist jedoch klar, daß, da die auf den Kolben wirksame Kraft von dem Druckunterschiede auf beiden Kolbenseiten abhängt, es vorteilhaft ist, den Gegendruck nach Möglichkeit zu verringern. Ein sehr willkommenes Mittel hierzu bietet die Kondensation des Dampfes, wodurch die Druckdifferenz nahezu um 1 Atm. vergrößert wird, also auch die Arbeitsleistung der Dampfmaschine wesentlich vermehrt wird. Diese Kondensation des Abdampfes wird im besonderen, in der Nähe der Dampfmaschine aufgestellten Apparaten, den sogenannten Kondensatoren, ausgeführt.

In größeren Anlagen, wo mehrere an verschiedenen Punkten aufgestellte Dampfmaschinen vorhanden sind, leitet man den Abdampf aller Maschinen zu einer einzigen, sogenannten Zentralkondensationsanlage. In allen Fällen wird durch die Kondensation des Dampfes im zugehörigen Kondensator ein sehr geringer absoluter Druck, das sogenannte Vakuum, erzeugt, dessen Größe entweder in Zehntelatmosphären oder cm oder mm Quecksilbersäure angegeben wird. Über die Einrichtung der Kondensatoren wird das Nähere später ausgeführt werden.

Da, wie im vorstehenden nachgewiesen ist, die Leistung der Dampfmaschinen um so größer war, je größer der Druckunterschied zwischen beiden Kolbenseiten war, man jedoch zur Vermehrung der Leistung, sobald die Kondensation einmal mit hinzugezogen ist, an eine untere Grenze gebunden war, so sah man sich naturgemäß dazu veranlaßt, die obere Grenze zu erweitern, d. h. mit immer höherer und höherer Anfangsspannung des Dampfes zu arbeiten. Während bei den älteren Maschinen der Dampfdruck nicht über 8—4 Atm. hinaus ging, werden gegenwärtig je nach der Verwendung der Maschinen 8—10 Atm. bei stationären Dampfmaschinen, 12 Atm. und darüber bei Lokomotiven, 18 Atm. bei Schiffsmaschinen angewandt.

Näheres hierüber ist im obigen, allgemeinen Teil ausgeführt. Bei so hohem Dampfdrucke hat jedoch die Expansion in einem einzigen Zylinder seine Nachteile, welche sich folgendermaßen erklären. Nimmt man an, daß z. B. der Dampf mit einem Admissionsdruck von 12 Atm. in den Zylinder einströmt, was einer

Temperatur von $\sim 187^0$ C entspricht, so wird derselbe sich bei der Expansion auf 1 Atm. auf $100^0$ abkühlen, was einem Temperaturunterschiede von etwa $90^0$ C entspricht. Hierdurch wird auch eine starke Abkühlung des Dampfzylinders bewirkt, so daß der frisch einströmende Dampf bei der Berührung mit den verhältnismäßig kühleren Zylinderwandungen Kondensationsverluste infolge der Wärmeabgabe an die letzteren erhalten würde. Wird dagegen die Expansion statt in einem Zylinder in zwei oder drei Zylindern ausgeführt, so ist der Spannungs- und auch Temperaturabfall in jedem Zylinder wesentlich geringer und ist hierdurch eine bedeutend bessere Wärmeausnutzung des Dampfes infolge der viel geringeren Wärmeabgabe an die Zylinderwandungen gegeben.

Man unterscheidet bei diesen Maschinen mit mehrfacher Expansion oder Verbundmaschinen sogenannte Zweifach-, Dreifach- und selbst Vierfach-Verbundmaschinen. Am häufigsten finden sich die beiden ersteren Systeme.

Da bei der Expansion im ersten, oder sogenannten Hochdruckzylinder das Volumen des Dampfes sich vergrößert, so muß der zweite oder Niederdruckzylinder wesentlich größer als der erstere sein, um noch eine weitere Expansion seines Füllungsvolumens, welches somit dem Endvolumen des Hochdruckzylinders entspricht, auf atmosphärischen oder Kondensatordruck zu ermöglichen. Bei Dreifach-Verbundmaschinen wirkt der Dampf nacheinander in einem Hochdruck, einem oder zwei Mitteldruckzylindern und einem Niederdruckzylinder, welch letzterer fast immer mit dem Kondensator verbunden ist. Beträgt z. B. die Kesselspannung oder die Admissionsspannung 12 Atm. und ist ein Kondensator vorhanden, so daß also ein Gesamtdruckgefälle von 13 Atm. zur Verfügung steht, so ist die Gesamtleistung, welche mit einer bestimmten Anfangsfüllung bei diesem Druckgefälle ausführbar ist, in gleicher Weise auf die drei Arbeitszylinder zu verteilen.

Da es nicht immer möglich ist, das aus dem Hochdruckzylinder ausströmende Dampfvolumen direkt in den Niederdruckzylinder überzuführen, weil die Kurbeln beider Dampfzylinder bei zwei Zylindern meistens um etwa $90^0$, bei drei Zylindern meistens um etwa $120^0$ gegeneinander verstellt sind, so wird zur Aufnahme des Dampfes für die Zwischenzeit zwischen dem Austritt aus dem Hoch- und dem Eintritt in den Niederdruckzylinder, bezw. zwischen dem Hoch- und Mitteldruck- und zwischen dem Mittel- und Niederdruckzylinder ein sogenannter Aufnehmer (Receiver) eingeschaltet, dessen Volumen mindestens gleich dem Volumen jenes Zylinders sein muß, aus welchem ihm der Dampf zuströmt.

### B. Die Dampfturbinen.

Wie bereits einleitend bemerkt war, unterscheiden sich diese Maschinen von den Kolbendampfmaschinen prinzipiell dadurch, daß bei ihnen der Dampf durch eine oder mehrere Düsen oder Leitkanäle gegen ein, um eine horizontale oder vertikale Achse drehbares Rad strömt, welches hierdurch in rasche Umdrehung versetzt wird und seine Arbeit direkt oder indirekt durch Zwischenräder auf eine Antriebswelle überträgt.

Es wird hierdurch der umständliche Bewegungsmechanismus für die Übertragung der hin- und hergehenden in eine drehende Bewegung bei den Kolbenmaschinen vollständig vermieden. Die Wirkungsweise des Dampfes in diesen Turbinen ist eine doppelte und ist hierüber weiter unten Näheres ausgeführt.

## § 2. Die indizierte oder Zylinderleistung und deren Berechnung.

Man versteht unter der indizierten Leistung die vom Dampfe im Zylinder der Maschine bei der Verschiebung des Kolbens verrichtete Arbeit.

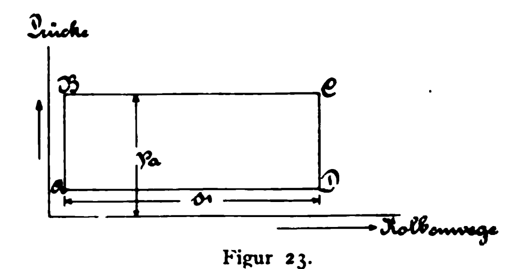
Hinsichtlich der Wirkungsweise des Dampfes kann man nun, wie bereits erwähnt, drei verschiedene Arten unterscheiden:

1. Die Volldruckwirkung,
2. die Wirkung durch Expansion ohne Kondensation, und
3. die Wirkung durch Expansion mit Kondensation.

Um sich die Vorgänge im Inneren des Dampfzylinders möglichst klar zu veranschaulichen, bedient man sich sogenannter **Dampfdruckdiagramme** oder Spannungsschaubilder, auch **Indikatordiagramme** genannt. Dieselben geben über die Spannungen vor und hinter dem Kolben für jede Kolbenstellung Aufschluß. Zur Beurteilung der Leistung im Betriebe befindlicher Dampfmaschinen wird das Diagramm von einem, an dem Dampfzylinder am vorderen und hinteren Ende anzubringenden Instrumente, dem sogenannten **Indikator**, selbsttätig aufgezeichnet. Andererseits läßt sich für eine neu zu berechnende Maschine aus einem zu entwerfenden Indikatordiagramme die Leistung der Maschine berechnen. Die Aufzeichnung eines solchen Diagrammes erfolgt derartig, daß die Kolbenwege als Abszissen, die Dampfdrücke als Ordinaten in einem rechtwinkeligen Koordinatensysteme aufgetragen werden.

## 1. Volldruckwirkung.

In Figur 23 ist ein solches Volldruckdiagramm dargestellt. Da der Druck fortwährend konstant ist, so verläuft die obere Drucklinie parallel zur Abszissenachse und stellt die Rechteckfläche $ABCD$ auf dem Kolbenwege $s_1$ die Dampfleistung dar. Am Ende des Kolbenhubes $s_1$ strömt somit der Dampf nach beendeter Leistung mit dem vollen Anfangs- oder Admissionsdruck $p_a$ aus dem



Figur 23.

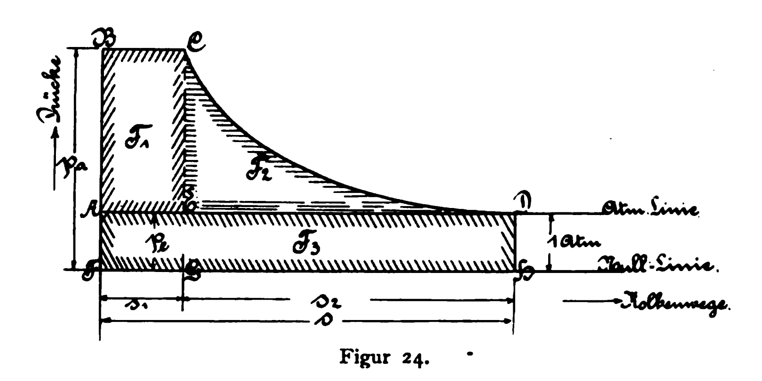
Zylinder wieder aus. Die ganze dem Druckunterschied zwischen dem Dampfdruck und dem Atmosphärendruck entsprechende Leistung geht infolgedessen verloren und ist diese Art der Dampfwirkung daher völlig unökonomisch und findet daher auch keine Anwendung mehr. Sie ist jedoch die älteste Form der Ausnutzung des Dampfes in den Dampfmaschinen gewesen.

## 2. Expansionswirkung ohne Kondensation.

Um die Spannkraft des Dampfes völlig auszunutzen, ist es richtig, denselben während des Kolbenvorganges expandieren zu lassen, indem bei zunehmendem Volumen sein Druck sinkt. Die günstigste Wirkung wird naturgemäß dann erzielt, wenn die Expansion bis auf den atmosphärischen Druck ausgedehnt wird.

Figur 24 stellt ein solches Expansions-Indikatordiagramm schematisch dar. Dasselbe zerfällt in die Flächen $F_1 = FBCG$, $F_2 = CDHG$ und $F_3 = FADH$. Der Admissionsdruck ist mit $p_a$, der Druck auf der gegenüber liegenden Kolbenseite, welcher dem vorschreitenden Kolben entgegenwirkt und als **Gegendruck** bezeichnet wird, mit $p_r$ bezeichnet. Während des Kolbenweges $s_1$ findet die Einströmung des Dampfes in den Zylinder statt und ist daher der Druck konstant $= p_a$. Vom Punkte $C$ bis zum Punkte $D$ findet nach Abschluß der Dampf-

einströmung die Expansion des Dampfes statt, wobei der Druck von $p_a$ auf $p_e$ sinkt. Beim Rückgang des Kolbens muß der Dampf, welcher noch die Gegendruckspannung $p_e$ besitzt, aus dem Zylinder entfernt werden, wobei eine bestimmte Arbeitsleistung verloren geht. Die ganze Arbeit setzt sich daher zusammen




Figur 24.

aus den Flächen $F_1$, $F_2$ und $F_3$, wobei die Flächen immer von der Null-Linie aus gerechnet zu denken sind.

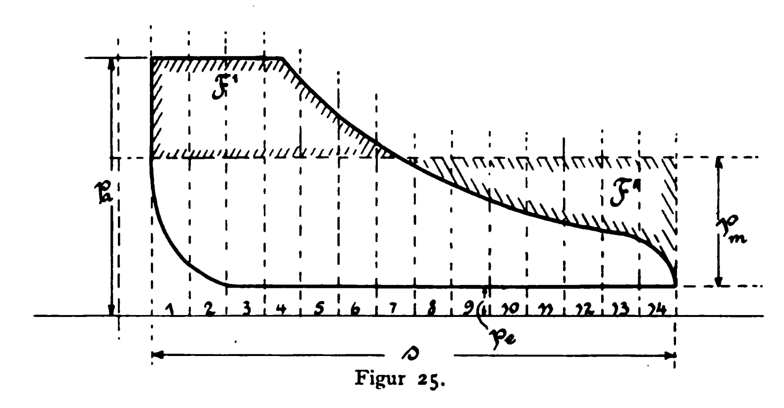
Da die Fläche $F_3$ einen Arbeitsverlust darstellt, so ist dieselbe in Abzug zu bringen und erhält man folgende Gleichung:

$$L = F_1 + F_2 - F_3 \quad .$$

Die Flächen $F_1$ und $F_3$ sind als Rechtecke leicht zu berechnen und zwar ist

$$F_1 = p_a \cdot s_1 \,, \qquad F_3 = p_e(s_1 + s_2) \quad \text{oder} \quad = p_e \cdot s \quad .$$

Nur die Berechnung der Fläche $F_2$ macht Schwierigkeiten, da zu derselben die Beziehungen zwischen der Abnahme des Dampfdruckes und der Zunahme des Kolbenvolumens für jede Kolbenstellung oder der Verlauf der sogenannten Expansionslinie $CD$ bekannt sein müßte. Letzteres ist jedoch nur annäherungs-




Figur 25.

weise der Fall. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat man einen höchst sinnreichen und einfachen Weg gewählt, indem man die Expansionsleistung zurückführt auf eine Volldruckleistung von geringerem Anfangsdruck oder, indem man das Indikatordiagramm in ein Rechteck verwandelt, dessen mittlere Höhe $p_m$ zwischen dem Admissionsdruck und dem Enddruck der Expansion oder dem Gegendruck liegt.

In Figur 25 ist diese Verwandlung dargestellt und ergibt sich aus derselben sofort, daß während des ersten Teiles des Kolbenhubes ein Arbeitsüber-

schuß (Fläche $F'$) über die mittlere Arbeit vorhanden ist, während in der zweiten Hälfte des Kolbenhubes eine gleich große Fläche $F''$ ausgefüllt werden muß. Die beiden Flächen $F'$ und $F''$ sind somit gleich. Die Verwandlung des Diagrammes in ein Rechteck kann zeichnerisch dadurch erfolgen, daß man den Gesamtinhalt des Diagrammes durch Zerlegung in eine möglichst große Anzahl kleiner lotrechter Streifen, wie es in der Figur schematisch angedeutet ist, berechnet, wobei jede Einzelfläche (1—14 der Figur) als ein kleines Rechteck oder ein Trapez anzusehen und zu berechnen ist. Aus der Summe sämtlicher Flächen erhält man den Gesamtinhalt. Wird derselbe durch die im Maßstabe des Diagrammes gemessene Kolbenhublänge $s$ dividiert, so erhält man den mittleren Dampfdruck $p_m$, welcher dann zur Berechnung der Dampfleistung dient.

Rascher und genauer ermittelt man jedoch den mittleren Dampfdruck $p_m$ aus einem Diagramm durch Planimetrierung der Fläche mit Hilfe eines Flächenmeßinstrumentes oder Planimeters, welches im bestimmten Maßstabe den Gesamtinhalt der Fläche in Quadratmillimetern angibt. Wird dieselbe wieder durch die Länge des Diagrammes ($s$) dividiert, so erhält man auch hierdurch den mittleren Dampfdruck $p_m$.

Die indizierte Leistung der Maschine wird nun folgendermaßen hieraus berechnet. Da der Druck $p_m$ in Atm. oder kg/qcm gegeben wird, so ist auch die wirksame Kolbenfläche $F$ in qcm in Rechnung zu setzen. Die letztere berechnet sich aus dem Durchmesser des Kolbens $D$ und dem Durchmesser der Kolbenstange $d$ nach der Gleichung

$$F = D^2 \cdot \frac{\pi}{4} - d^2 \frac{\pi}{4}$$

in qcm, wobei aber die letztere Fläche auf der Hinterseite des Kolbens nur dann in Abzug zu bringen ist, wenn die Kolbenstange nach hinten durchgeführt ist.

Der Gesamtdruck $P$ auf dem Kolben ist somit $P = F \cdot p_m$. Bei einem Kolbenhube von der Länge $s$, welcher jedoch in Metern einzusetzen ist, da die Arbeit in mkg angegeben wird, verrichtet der Kolben daher die Arbeit $L_1 = P \cdot s = F \cdot s \cdot p_m$. Beim Rückgange wird dieselbe Arbeit geleistet, mithin ist die Arbeit bei einem Hin- und Hergange oder einem Doppelhube oder einer Umdrehung der Dampfmaschinenkurbel $L_2 = 2 \cdot L_1 = 2 \cdot F \cdot s \cdot p_m$. Die Arbeit in einer Minute berechnet sich daher bei $n$ Umdrehungen in derselben zu $L_3 = n \cdot 2 \cdot F \cdot s \cdot p_m$, mithin in einer Sekunde zu:

$$L_4 = \frac{2 \cdot F \cdot s \cdot n \cdot p_m}{60} = \frac{F \cdot s \cdot n \cdot p_m}{30} \text{ in mkg} \quad .$$

Da die Leistung jedoch in der größeren Einheit, nämlich in PS ausgedrückt werden soll, so ist obiger Wert noch durch 75 zu dividieren und man erhält endlich die Gleichung

$$N_i = \frac{F \cdot s \cdot n}{30} \cdot \frac{p_m}{75} \text{ in PS} \quad .$$

Diese Gleichung gestattet für eine vorhandene Maschine die Leistung zu berechnen, wenn der Kolbendurchmesser $D$ in cm, der Kolbenhub $s$ in m, die Tourenzahl oder Umdrehungszahl $n$ in der Minute und der mittlere Dampfdruck $p_m$ in kg/qcm bekannt sind. Eine andere Schreibweise der Gleichung führt die mittlere Kolbengeschwindigkeit in die Rechnung ein. Da der Weg des Kolbens bei einem Hingange $s$, bei einem Doppelhub $2 \cdot s$, in der Minute $n \cdot 2 \cdot s$ und in der Sekunde, also die mittlere Geschwindigkeit $c = \frac{n \cdot 2 \cdot s}{60} = \frac{s \cdot n}{30}$ beträgt, so kann man die obige Gleichung auch schreiben:

$$N_i = F \cdot c \cdot \frac{p_m}{75} \quad ,$$

worin

$$c = \frac{s \cdot n}{30}$$

die mittlere Kolbengeschwindigkeit ist.

Nach den im ersten Teile entwickelten Gleichungen war die Expansionsarbeit eines Gases berechnet zu

$$L = \frac{p \cdot v}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v}{v_1}\right)^{k-1}\right] \text{ in mkg} \quad .$$

Hierin ist für $k$ zu setzen: $k = 1{,}033 + 0{,}1 \cdot x$ für gesättigten Dampf, worin $x$ die Dampfmenge in 1 kg Dampf bezeichnet. Für $x = 1$ ist z. B. $k = 1{,}033 + 0{,}1 = 1{,}133$. Für überhitzten Dampf gilt nach ZEUNER die Gleichung:

$$p \cdot v + C \cdot p^{\frac{n-1}{n}} = R \cdot T \quad ,$$

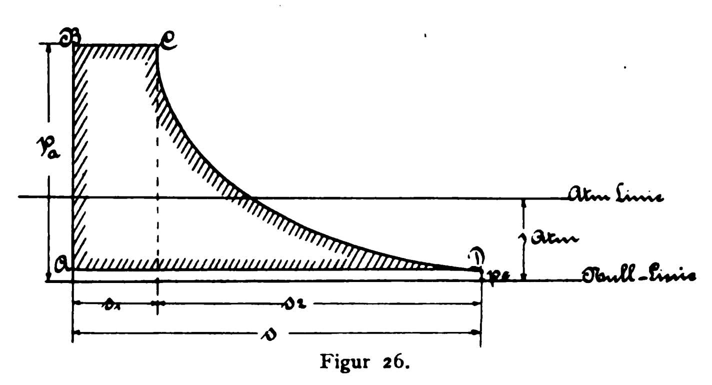
worin $C = 0{,}1925$, $R = 0{,}00509$ und $n = 1{,}333$ zu setzen ist. Hieraus folgt die Gleichung:

$$L = \frac{p \cdot v}{0{,}333}\left[1 - \left(\frac{v}{v_1}\right)^{0{,}333}\right] \text{ in mkg} \quad .$$

Für die Berechnung neu zu konstruierender Dampfmaschinen ist die mittlere indizierte Spannung $p_m$ aus der Gleichung $p_m = f \cdot p_a - f' p_e$ zu berechnen, worin $f$ und $f'$ sogenannte Spannungskoeffizienten bezeichnen, welche von dem Füllungsgrade der Maschine, d. h. dem Verhältnis $\frac{s_1}{s}$ (Figur 24) oder dem Verhältnis des Kolbenhubes während der Dampfeinströmung oder Admission zum ganzen Kolbenhube abhängig sind und aus besonderen Tabellen entnommen werden können. Es würde zu weit führen, auf diese Berechnungen hier näher einzugehen.[1]

### 3. Expansionswirkung mit Kondensation.

Das Diagramm einer solchen Maschine ist in Figur 26 schematisch dargestellt und unterscheidet sich von dem Diagramme der Expansionsmaschine



Figur 26.

ohne Kondensation nur dadurch, daß der Enddruck der Expansion unter der atmosphärischen Linie liegt, die Expansion also viel weiter getrieben ist, als bei

[1] Näheres siehe u. a. Hilfsbuch f. den Maschinenbau von Prof. FR. FREYTAG. Berlin. J. Springer. 1904. p. 606 ff.

der Expansionswirkung ohne Kondensation. Auch hier erfolgt die Berechnung des mittleren Dampfdruckes genau in derselben Weise, wie bei der Expansionswirkung ohne Kondensation und ist der gefundene mittlere Dampfdruck $p_m$ in die obige Gleichung für die indizierte Leistung einzusetzen. Es ist klar, daß bei gleichem Füllungsverhältnis $\frac{s_1}{s}$ und gleichem Admissions- oder Anfangsdruck $p_a$ die Leistung bei Expansionswirkung mit Kondensation um ein beträchtliches größer sein wird, als ohne dieselbe, oder daß umgekehrt bei gleichen Zylinderabmessungen im letzteren Falle dieselbe Leistung mit einer geringeren Füllung, also auch einer geringen Dampf- und Brennstoffmenge erzielt werden kann. Hierin liegt der wesentliche Vorteil der Kondensationsmaschine gegenüber den Maschinen ohne eine solche und ist die Anwendung der Kondensation daher überall dort zu empfehlen — selbst wenn die einmaligen Anschaffungskosten der Dampfmaschine sich infolge der erforderlichen Beschaffung des Kondensators, der Luft- und Wasserpumpe höher als bei einer gleich großen Maschine ohne Kondensation stellen sollten — wo das zur Kondensation des Dampfes erforderliche Kühlwasser in genügender Menge vorhanden ist, welches, wie oben (p. 40, Z. 2) mitgeteilt war, etwa das 20—30fache des Dampfgewichtes beträgt.

4. Expansionswirkung in zwei oder mehreren Zylindern.

Die Berechnung der indizierten Leistung einer Verbundmaschine, bei welcher der Dampf nacheinander in zwei oder mehreren Zylindern expandiert, erfolgt genau in derselben Weise, wie es unter 2. und 3. ausführlich beschrieben ist, indem von jedem Zylinder die indizierten Leistungen besonders mit Hilfe an denselben abgenommener Indikatordiagramme berechnet werden, und hierauf die Summe der Einzelleistungen der Zylinder gebildet wird. An einem Beispiel soll diese Berechnung erläutert werden.

Die beiden folgenden Tabellen I und II sind den amtlichen Versuchsresultaten entnommen, welche an einer, von der Firma A. Hering in Nürnberg für das städtische Elektrizitätswerk in Mannheim gelieferten Überhitzeranlage erhalten wurden.

In Tabelle I sind die Beobachtungswerte der Dampfmaschine beim ersten Versuche enthalten, während in Tabelle II die gesamten Versuchsergebnisse an der Dampfmaschine zusammengestellt sind. Bei dem ersten Versuch waren 25 Diagramme genommen worden, deren Mittelwerte am Fuß der Tabelle angegeben sind. Die unter der Tabelle angeführten Federmaßstäbe dienen dazu, den mittleren Dampfdruck zu berechnen, da für die verschiedenen Drucke verschiedene Federn in den Indikatoren vorhanden sind.[1]

Für den Hochdruckzylinder entsprach eine Höhe des Diagrammes von 5 mm einem Drucke von 1 kg, im Niederdruckzylinder (Kondensation), die Höhe von 25 mm im Diagramm einem Drucke von 1 kg.

Es soll nun die Berechnung für den Versuch Nr. 1 vom 22. April 1902 durchgeführt werden.

A. Hochdruckzylinder.

a) Kurbelseite (abzüglich des Kolbenstangenquerschnittes)

$$F = 60^2 \frac{\pi}{4} - 15^2 \cdot \frac{\pi}{4} = 2650{,}71 \text{ qcm}$$

$p_m = 3{,}016$ kg/qcm

mittlere Umdrehungszahl in der Minute $= 83{,}1$

Kolbenhub $s = 1{,}3$ m

$$N_i = \frac{F \cdot s \cdot n}{30} \cdot \frac{p_m}{75} = \frac{2650{,}71 \cdot 1{,}3 \cdot 83{,}1}{30} \cdot \frac{3{,}016}{75} = \mathbf{383{,}85 \text{ PS}}.$$

[1] S. weiter unten, § 3, Der Indikator usw.

## Tabelle I.

### Beobachtungswerte: Dampfmaschine.

22. April 1902. — Betrieb mit Überhitzung.

| Laufende Nr. | Zeit | Planimeterablesungen: Hochdruckzylinder | | Niederdruckzylinder | | Dampfdruck | | Temperaturen: Dampf: | | Einspritz-Wasser | Ausguß-Wasser | Vakuum |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | D. S. | K. S. | D. S. | K. S. | Maschine | Receiver | Eintritt in die Maschine | Austritt aus dem Überhitzer | | | cm |
| 1 | $11^{20}$ | 234 | 243 | 302 | 305 | 9,5 | 0,25 | 266 | 280 | | 25 | 71 |
| 2 | $11^{40}$ | 225 | 237 | 292 | 301 | 9,9 | 0,20 | 268 | 290 | | | 71 |
| 3 | 12 | 237 | 245 | 298 | 307 | 9,7 | 0,23 | 268 | 288 | | 25 | 71 |
| 4 | $12^{20}$ | 239 | 250 | 302 | 310 | 9,7 | 0,24 | 268 | 290 | | | 71 |
| 5 | $12^{40}$ | 237 | 246 | 297 | 303 | 9,5 | 0,22 | 270 | 296 | | | 71 |
| 6 | 1 | 234 | 247 | 295 | 300 | 9,8 | 0,20 | 265 | 276 | | | 71 |
| 7 | $1^{20}$ | 234 | 250 | 296 | 301 | 9,6 | 0,21 | 265 | 278 | | | 71 |
| 8 | $1^{40}$ | 251 | 260 | 321 | 325 | 9,3 | 0,31 | 268 | 298 | | | 71 |
| 9 | 2 | 235 | 248 | 293 | 295 | 10 | 0,21 | 291 | 320 | | 25 | 71 |
| 10 | $2^{20}$ | 256 | 267 | 326 | 324 | 9,5 | 0,31 | 276 | 295 | | | 71 |
| 11 | $2^{40}$ | 263 | 275 | 334 | 334 | 9,4 | 0,34 | 276 | 290 | | | 71 |
| 12 | 3 | 244 | 247 | 314 | 311 | 8,6 | 0,29 | 265 | 290 | | 26 | 71 |
| 13 | $3^{20}$ | 247 | 253 | 315 | 318 | 8,7 | 0,26 | 265 | 285 | | | 71 |
| 14 | $3^{40}$ | 243 | 252 | 327 | 328 | 8,5 | 0,33 | 260 | 284 | | 26 | 71 |
| 15 | 4 | 240 | 247 | 312 | 314 | 9,0 | 0,30 | 263 | 288 | 15 | 26 | 71 |
| 16 | $4^{20}$ | 240 | 250 | 308 | 310 | 9,1 | 0,25 | 265 | 290 | | | 71 |
| 17 | $4^{40}$ | 240 | 250 | 307 | 310 | 9,3 | 0,26 | 268 | 292 | | 26 | 71 |
| 18 | 5 | 237 | 246 | 308 | 307 | 9,5 | 0,25 | 272 | 290 | | 26 | 71 |
| 19 | $5^{20}$ | 246 | 257 | 313 | 318 | 9,5 | 0,30 | 271 | 290 | | 26 | 71 |
| 20 | $5^{40}$ | 250 | 260 | 317 | 323 | 9,4 | 0,30 | 270 | 290 | | | 71 |
| 21 | 6 | 246 | 260 | 314 | 320 | 9,5 | 0,30 | 273 | 290 | | 26 | 71 |
| 22 | $6^{20}$ | 244 | 260 | 314 | 308 | 9,5 | 0,20 | 270 | 288 | | 27 | 71 |
| 23 | $6^{40}$ | 225 | 235 | 312 | 322 | 8,6 | 0,40 | 259 | 290 | | | 71 |
| 24 | 7 | 230 | 241 | 300 | 307 | 8,9 | 0,24 | 260 | 290 | | 27 | 71 |
| 25 | $7^{20}$ | 247 | 260 | 316 | 323 | 8,8 | 0,33 | 260 | 290 | | | 71 |
| Summe. | | 6024 | 6286 | 7733 | 7824 | 232,8 | 6,73 | 6702 | 7238 | | 311 | |
| Mittelwert. . | | 241 | 251,4 | 309,3 | 313 | 9,3 | 0,27 | 268 | 289,5 | 15 | 26 | 71 |
| Mittlerer Druck. | | 2,892 | 3,016 | 0,742 | 0,751 | | | | | | | |

D. S. = Deckelseite. — K. S. = Kurbelseite. — Planimeter-Konstante = 0,06. — Federmaßstab für den Hochdruckzylinder 1 kg = 5 m/m; Federmaßstab für den Niederdruckzylinder 1 kg = 25 m/m.

b) Deckelseite (Kolbenstange geht nicht durch)

$$F = 60^2 \cdot \frac{\pi}{4} = 2827,43 \text{ qcm}$$

$$p_m = 2,892$$

$n$, $s$ wie vorher

$$N_i = \frac{2827,43 \cdot 1,3 \cdot 83,1}{30} \cdot \frac{2,892}{75} = 388,1 \text{ PS}$$

B. Niederdruckzylinder.

Kurbel- und Deckelseite in den Querschnitten gleich,

$p_m$ (Deckelseite) = 0,742 kg/qcm

$p_m$ (Kurbelseite) = 0,751 kg/qcm

im Mittel = (0,742 + 0,751) : 2 = 0,7465 kg/qcm

## Tabelle II.
## Ergebnisse der Versuche: Dampfmaschine.

| Lfd. Nr. | Bezeichnung | Betrieb mit Überhitzung | | Betrieb ohne Überhitzung | | Betrieb mit Überh. | Betrieb ohne Überh. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1902 | 1902 | 1902 | 1902 | 1902 | 1900 |
| 1 | Versuchstag . . . . . . | 22. April | 23. April | 24. April | 25. April | 26. April | 26. April |
| 2 | Versuchsdauer . . in Minuten | 493 | 480 | 485 | 492 | 265 | 19 |
| 3 | Mittlere Umdrehungszahl . . | 83,1 | 83,07 | 83,1 | 83,11 | 83,11 | 82,5 |
| 4 | Mittlere indizierte Leistung des Hochdruckzylinders in P. S. | 388,1 | 422,0 | 403,2 | 403,72 | 467,5 | 428,3 |
| 5 | Mittlere indizierte Leistung des Niederdruckzylinders in P. S. | 282,6 | 299,6 | 315,6 | 309,8 | 332,2 | 364,5 |
| 6 | Mittlere indizierte Gesamtleistung in Pferdestärken . . | 670,7 | 721,6 | 718,8 | 712,5 | 799,7 | 792,5 |
| 7 | Mittlere Dampfspannung am Hochdruckzylinder Atm. Überdruck | 9,3 | 9,6 | 10 | 10,16 | 10 | 8,4 |
| 8 | Mittlere Dampfspannung im Receiver . . Atm. Überdr. | 0,37 | 0,30 | 0,41 | 0,36 | 0,44 | 0,44 |
| 9 | Mittleres Vakuum . . . cm | 71 | 71 | 71 | 71 | 70 | 70 |
| 10 | Mittlere Temperatur d. Dampfes an der Maschine. . °Cels. | 268 | 280 | — | — | 283 | — |
| 11 | Mittlere Temperatur des Einspritzwassers . . . °Cels. | 15 | 16 | 15,5 | 15 | — | — |
| 12 | Mittlere Temperatur des Ausgußwassers . . . . °Cels. | 26 | 27 | 28 | 27,9 | 27 | — |
| 13 | Dampfverbrauch per indizierte Pferdekraftstunde einschließlich Leitungskondensat. kg | 5,73 | 5,56 | 6,78 | 6,62 | 5,30 | — |
| 14 | Dampfverbrauch per indizierte Pferdekraftstunde einschließlich Leitungskondensat, umger. auf gesättigten Dampf . kg | 6,18 | 6,06 | — | — | 5,75 | — |
| 15 | Kohlenverbrauch brutto pr. ind. Pferdekraftstunde . . . kg | 0,74 | 0,772 | 0,875 | 0,878 | 0,716 | — |
| 16 | Kohlenverbrauch brutto bezogen auf den mittleren Heizwert 7130 W.E. . . kg | 0,747 | 0,752 | 0,906 | 0,855 | — | — |
| | **Maschinenabmessungen** nach Angabe der Betriebsleitung des Elektrizitätswerkes Mannheim. | | | | | | |
| 17 | Durchmesser des Hochdruckzylinders . . = 600 m/m | | | | | | |
| 18 | Durchmesser der Kolbenstange (einseitig) . . = 150 m/m | | | | | | |
| 19 | Durchmesser des Niederdruckzylinders . . = 1020 m/m | | | | | | |
| 20 | Durchmesser der Kolbenstange = 190 m/m | | | | | | |
| 21 | Gemeinsamer Hub = 1300 m/m | | | | | | |

Die Kohlenersparnis am 22. und 23. April beim Betriebe mit überhitztem Dampf beträgt in Prozenten des Verbrauchs vom 24. und 25. April beim Betriebe mit gesättigtem Dampf, im Mittel 14,9 %.

Die Kohlenersparnis am 23. April (höchster Verbrauch) beim Betriebe mit überhitztem Dampf, beträgt in Prozenten des Verbrauchs vom 25. April (geringster Verbrauch) beim Betriebe mit gesättigtem Dampf = 12,1 %.

$$F = 102^2 \frac{\pi}{4} - 19^2 \cdot \frac{\pi}{4} = 7887{,}75 \text{ qcm}$$

$n$, $s$ wie vorher

$$N_i = \frac{7887{,}75 \cdot 1{,}3 \cdot 8{,}31}{30} \cdot \frac{0{,}7465}{75} = 282{,}6 \text{ PS}\ .$$

$$\text{Gesamtleistung: Hochdruckzylinder: } \frac{383{,}85 + 388{,}1}{2} = 385{,}98$$

$$\text{Niederdruckzylinder: } = 282{,}6$$

Gesamtleistung: **668,58** PS.

In der Tabelle II ist dieselbe etwas größer, 670,7 PS unter Nr. 6 angegeben, welche Abweichung darin seinen Grund hat, daß für die Leistung des Hochdruckzylinders der Wert 388,1 PS angesetzt ist, welcher jedoch nur für die Deckelseite gilt, während derselbe für die Kurbelseite sich zu 383,85 PS berechnet, also der wirkliche Mittelwert aus beiden Werten nur 385,98 PS beträgt.

Ein weiterer Verdampfungs- und Leistungsversuch an einer, von der Aschersleben Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft gebauten Tandemheißdampfmaschine von 510/1060 mm Gliederdurchmesser, 1000 mm Kolbenhub bei 90 Umdrehungen in der Minute soll im folgenden noch mitgeteilt werden.

Die Ausführung und Leitung des Versuchs hatte der Sächsische Dampfkesselrevisionsverein, Nebenstelle Reichenbach i/V., übernommen.

Der Versuch wurde Dienstag, den 18. Februar 1902 von vormittags 7,51 bis nachmittags 1,44 ausgeführt, also während einer Versuchsdauer von 5 Stunden 53 Minuten.

Bei Beginn des Versuchs wurde der Wasserstand des Versuchskessels genau markiert und am Ende der Untersuchung wieder erreicht. Alle Nebenleitungen waren abgeflanscht und arbeitete der Kessel von 210 qm mit dem Überhitzer nur auf die Maschine.

Am Hochdruck-, Niederdruckzylinder und Aufnehmer war je ein Indikator der Firma Dreyer, Rosenkranz & Droop in Hannover, angebracht und wurde mit einer Schnur von gemeinsamer Rolle bewegt.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hochdruckzylinder . . . | Indikator-Nr. | 3745 | Feder | zu | 12 | Atm. |
| Niederdruckzylinder . . . | „ | 3747 | „ | „ | 2 | „ |
| Aufnehmer . . . . . | „ | 3746 | „ | „ | 3 | „ |

Alle 10 Minuten wurden während der Versuchszeit Diagramme entnommen und die sonstigen Notierungen abgelesen.

Die Maschine lief während der Untersuchungsdauer bei einer durchschnittlichen Dampftemperatur von 362° C, vor dem Dampfeinlaßventil an der Maschine gemessen, tadellos.

Die Zylinderstichmasse sind für den

Hochdruckzylinder = 510,2 mm
Niederdruckzylinder = 1060,1 „
Kolbenstangendurchmesser = 110 „

Durch die hohe Dampftemperatur erfahren die Zylinder eine Ausdehnung von 1/900 per 100° C also:

$$\text{Hochdruckzylinder} = 510 \cdot \frac{1}{900} \cdot 3{,}6 = 2 \text{ mm}$$

$$\text{Niederdruckzylinder} = 1060 \cdot \frac{1}{900} \cdot 0{,}9 = 1 \text{ „}$$

Demnach erhöhen sich die Durchmesser auf:

Hochdruckzylinderdurchmesser = 512 mm
Niederdruckzylinderdurchmesser = 1061 „
Versuchsdauer 353 Minuten.

Mittlere Tourenzahl nach Maßgabe des Tourenzählers $\frac{81095}{353} = 88{,}08$

Wirksame Kolbenfläche des Hochdruckzylinders . . . . . . . 512 Durchmesser = 2058,9 qcm
Wirksame Kolbenfläche des Niederdruckzylinders . . . . . . . 1061 „ = 8834,4 qcm
Wirksame Kolbenfläche des Hochdruckkolbens . . . . . . . 509 „ = — 2034,8 „

= 6799,6 qcm

Wirksame Kolbenfläche des Aufnehmers 8834,4
Wirksame Kolbenfläche des Kolbenstangendurchmessers . . . . . . . 110 = — 95,03 8739,37 qcm

Kolbengeschwindigkeit $c = \frac{1 \cdot 88{,}08}{30} = 2{,}936$ m

Federmaßstäbe:

für den Hochdruckzylinder 1 Atm. = 3,48 mm
für den Niederdruckzylinder 1 „ = 14,9 „
für den Aufnehmer . . 1 „ = 11,8 „

Die Federmaßstäbe sind vor dem Versuche geprüft.
Es wurden 36 Satz Diagramme genommen.

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse:

Mittlerer Druck im Hochdruckzylinder $= \frac{218{,}6 \cdot 0{,}06}{3{,}48} = 3{,}77$ Atm.

„ „ „ Niederdruckzylinder $= \frac{210{,}5 \cdot 0{,}06}{14{,}9} = 0{,}846$ „

„ „ „ Aufnehmer $= \frac{53{,}52 \cdot 0{,}06}{11{,}8} = 0{,}27$ „

Mittlere Leistung des Hochdruckzylinders $\frac{2058{,}9 \cdot 2{,}936 \cdot 3{,}77}{2 \cdot 75} = 151{,}92$ PS

„ „ „ Niederdruckzylind. $\frac{6799{,}6 \cdot 2{,}936 \cdot 0{,}846}{2 \cdot 75} = 112{,}6$ „

„ „ „ Aufnehmers $\frac{8739{,}37 \cdot 2{,}936 \cdot 0{,}27}{2 \cdot 75} = 46{,}18$ „

Gesamtleistung 151,92
112,6
46,18

= 310,70 PS

Speisewasserverbrauch = 7788 kg

in d. Stunde $= \frac{7788 \cdot 60}{353} = 1323{,}72$ „

mithin für 1 ind. Pferd und Stunde $\frac{1323{,}72}{310{,}7} = 4{,}25$ „

Die mittlere Dampfspannung am Kessel betrug = 11,18 Atm.
„ „ Dampftemperatur „ „ „ = 331,4° C
„ „ Dampfspannung an der Maschine betrug nach dem Diagramm = 10,8 Atm.

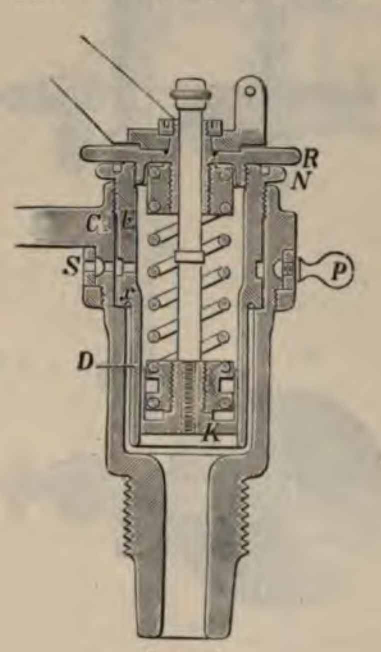
das Manovakuummeter zeigte im Mittel = 0,79 Atm.
das Vakuummeter zeigte im Mittel = 66,8 cm
die mittlere Dampftemperatur an der Maschine betrug = 362 ° C
mithin der Temperaturabfall des Dampfes vom Überhitzer
nach der Maschine 381,4
− 362
bei einer Länge der Leitung von 25 m nur 19,4 ° C.

## § 3. Der Indikator und seine Anwendung.

Zur Messung der im vorhergehenden Paragraphen indizierten Leistung dient ein Meßinstrument, der Indikator, welches einerseits mit dem Zylinderinnern in Verbindung steht, andererseits durch einen Kolben auf ein Schreibwerk einwirkt und hierdurch die Druckänderungen im Innern des Zylinders selbsttätig aufzeichnet. In den Figuren 27 und 28 ist ein solcher Indikator, eine Ausführung der Firma Dreyer, Rosenkranz & Droop in Hannover, in äußerer



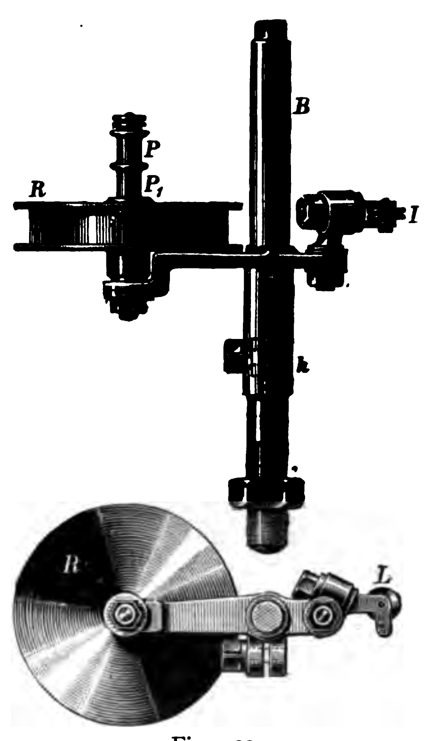

Figur 27.




Figur 28.

Ansicht und im Schnitte durch den Indikatorzylinder abgebildet. Der letztere wird an dem, an jeder Zylinderseite eines Dampfzylinders (Gasmotors, Luftpumpe Gebläses usw.) befindlichen Indikatorstutzen unter Zwischenschaltung eines Absperrhahnes angeschraubt. Im Innern des länglichen Zylinders bewegt sich ein vollkommen dampfdicht schließender Kolben $K$, sobald der Dampfdruck nach Öffnen des Absperrhahnes von unten gegen die Fläche desselben wirkt. Hierbei wird eine über den Kolben angebrachte Feder zusammengedrückt, welche beim Nachlassen des Dampfdruckes den Kolben aus der oberen Lage in seine untere wieder zurückführt. Die Spannung dieser Feder ist derart bemessen, daß sie innerhalb gewisser Druckgrenzen dem gegen den Kolben wirkenden Dampfdruck fortwährend nachgibt, so daß Druck und Gegendruck sich für jede Stellung des Dampfmaschinenkolbens im Gleichgewicht befinden.

Die durch den oberen Zylinderdeckel des Indikators des Zylinders hinweggehende Kolbenstange bewegt ein Schreibzeug, im wesentlichen aus einem Haupt- und Gegenlenker bestehend, deren ersterer an seinem vorderen Ende einen Schreibstift *D* trägt, welcher auf einem, auf einer zylindrischen Trommel angebrachten Blatte Papier beim Auf- und Niedergang des Kolbens eine den Kolbenhub proportionale, jedoch vergrößerte gerade Linie aufzeichnet, solange die Trommel stillsteht. Denkt man sich andererseits den Indikatorkolben in seiner tiefsten Stellung in Ruhe, die Papiertrommel durch eine am unteren Ende mehrfach umwickelte Schnur in langsame Umdrehung versetzt, so wird der Schreibstift eine der tiefsten Lage des Kolbens entsprechende horizontale Linie auf dem Papier verzeichnen. Die Bewegung dieser Schnur erfolgt während des Indizierens für gewöhnlich von dem Kreuzkopf der Maschine aus, so daß bei einem Hin- und Hergang desselben die Papiertrommel des Indikators einmal vorwärts und zurückgedreht wird. Da jedoch der zur Abwickelung der Trommel erforderliche Hub etwa nur 12 cm beträgt, der Hub einer Dampfmaschine jedoch beliebig groß ist, so muß, um für jede Hubgröße einer zu untersuchenden Maschine den Indikator anwenden zu können, zwischen dem Kreuzkopf der Maschine und dem Indikator noch ein Hubreduktionsapparat eingeschaltet werden. Derselbe kann entweder aus einem ungleicharmigen Zwischenhebel bestehen, der von dem Kreuzkopf der Maschine aus angetrieben wird, oder aus einer Hubverminderungsrolle, welche an geeigneter Stelle zwischen dem Indikator und dem Kreuzkopf der Maschine angebracht wird und aus zwei verschieden großen Rollen *R* und *P* (Figur 29) besteht, deren erstere *R* eine Schnur trägt, welche von dem Mitnehmer an dem Kreuzkopf der Maschine hin und her gezogen wird, während an der Rolle *P* die vom Indikator kommende Schnur befestigt ist. Durch geeignete Zwischenleitrollen wird eine richtige Führung der Schnur in jeder Lage des Hubverminderers und Indikators gewährleistet.



Figur 29.

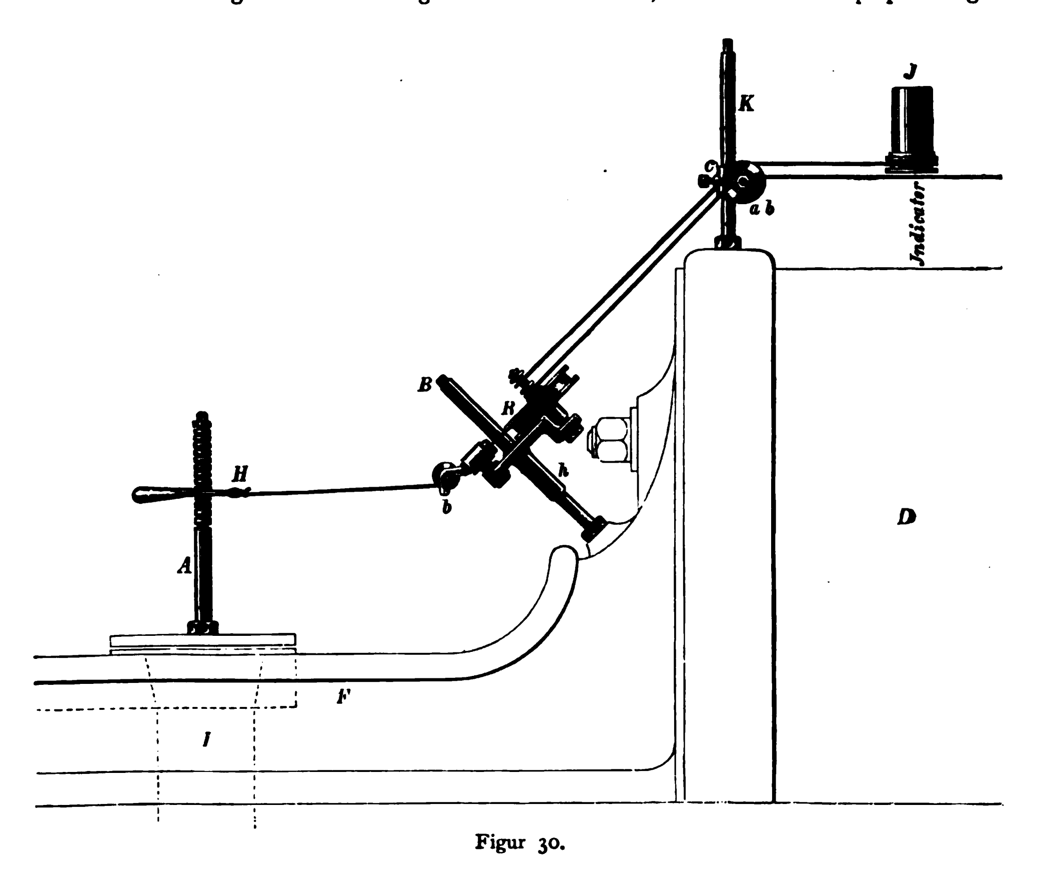
Eine solche Anordnung ist in Figur 30 dargestellt, der Hubverminderer *R* ist mittels eines Befestigungsdornes *h* am Maschinengestell angeschraubt, während ein Mitnehmerstift *A* am Kreuzkopf der Maschine befestigt ist.

Am Ende der zur großen Rolle *R* des Hubverminderers gehenden Schnur befindet sich ein mit einem Handgriff versehener Haken zum Ein- und Aushängen derselben, während vor dem Indizieren bezw. nach beendigtem Indizieren. Selbstverständlich ist die gesamte Anordnung, namentlich die Wahl der kleinen Rolle *P*, so zu treffen, daß bei einem Hub des Kreuzkopfes bezw. des Dampfmaschinenkolbens die Papiertrommel des Indikators, welche durch eine im Innern liegende starke Feder beim Rückgang des Kreuzkopfes gleichmäßig zurückgedreht wird, zwischen ihren beiden Endlagen frei hin- und herspielt, so daß weder bei der äußersten Kolbenstellung die Trommel anschlägt, noch bei der inneren Totpunktlage die Schnur gelockert wird.

Durch das Zusammenwirken beider Haupteinrichtungen des Indikators, des

Indikatorkolbens und des Schreibzeuges entsteht nun das Kolbendiagramm in folgender Weise.

Wird der Zeichenstift durch den Druck des Dampfes unter dem Indikatorkolben bewegt, übereinstimmend mit dem Druck unter dem Kolben der Dampfmaschine, der Papierzylinder aber von dem Kolben der betreffenden Dampfmaschine, so entsteht das Kolbendiagramm, eine Figur, bei welcher für jede Kolbenstellung, auf der Horizontalen gemessen, die zugehörige Ordinate die Dampfspannung im Zylinder angibt. Ein derartiges Kolbendiagramm hat im allgemeinen die Form, wie durch Figur 31 gegeben. Die Pfeilrichtung entspricht der relativen Bewegung des Zeichenstiftes bezw. der Kolbenbewegungsrichtung. Ist die Richtung vertikal aufsteigend oder abfallend, so ist die Dampfspannung




Figur 30.

im Wachsen oder Abnehmen, während die Kolbengeschwindigkeit Null ist. Dies tritt ein in den toten Punkten.

Ist die Richtung horizontal, so bleibt die Dampfspannung während des entsprechenden Kolbenweges unverändert. Dies tritt nur ein bei geöffnetem Dampfschieber, entweder in der Einströmungsperiode oder beim Rücklauf des Kolbens während des Ausblasens.

Ist die Richtung geneigt abfallend, so nimmt die Dampfspannung ab, während der Kolben fortschreitet. Dies findet statt beim Schließen oder nach geschlossenem Dampfeintrittskanal (im letzten Falle expandiert der Dampf), oder endlich bei Beginn der Öffnung des Austrittskanales. Ist die Richtung ansteigend, so ist die Dampfspannung im Wachsen, während der Kolben fortschreitet; dies tritt ein, wenn der Ausgangskanal geschlossen ist (wie in der Kompressionsperiode)

oder· auch, wenn der Eintrittskanal geöffnet wird, während der Kolben fortschreitet.

Aus der größeren oder geringeren Neigung der Kurve erkennt man ziemlich genau, welchem Einfluß sie unterworfen war, doch sind die Übergänge häufig nicht genug markiert, um namentlich in der Nähe der toten Punkte die Ursachen und Wirkungen voneinander zu unterscheiden.

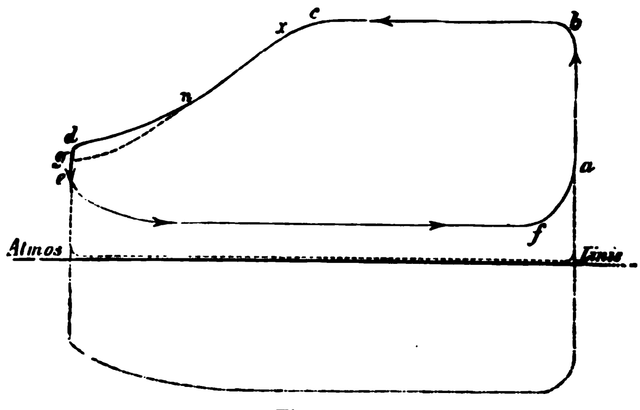
Die untenstehende Figur 31 zeigt den Typus eines Hochdruckdampfmaschinendiagrammes und repräsentiert die Strecke *a* bis *x* die ganze Admissionsperiode, *b* bis *c* speziell die des konstanten Dampfdruckes.

Von *c* bis *x* macht sich, trotzdem die Admission fortdauert, zunächst die Drosselung des Dampfes bei allmählicher Verengung des Kanalquerschnittes durch den Schieber bemerkbar.

Die Expansion beginnt bei *x*, wo die konvexe Kurve in die konkave übergeht, und dauert bis *d*.

Die Strecke *ef* stellt die Gegendruckperiode und diejenige von *f* bis *a* die Kompressionsperiode dar.

Um nun aus dem Indikatordiagramme zunächst die Leistung der Maschine berechnen zu können, ist es erforderlich, wie bereits früher erwähnt, den mittleren




Figur 31.

Dampfdruck aus demselben zu ermitteln. Hierzu muß man den Maßstab der Indikatorfedern kennen. Wie bereits erwähnt, sind für verschiedene Spannungen, verschiedene Federn erforderlich. Für den oben abgebildeten und besprochenen Indikator von ROSENKRANZ gelten folgende Beziehungen. Es entspricht einer Spannung, also auch einem entsprechenden Dampfdruck, bei den verschiedenen Federn folgende Maße des Diagrammes bezw. Diagrammhöhen in mm:

| Spannung in kg . . . . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Diagrammhöhe für 1 kg in mm . . | 50 | 25 | 20 | 15 | 12 | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 6 | 5 | 4 | 3 |

Dies bedeutet, daß, wenn z. B. die mittlere Diagrammhöhe bei einer Feder von 6 kg Spannung 35 mm beträgt, der mittlere Dampfdruck $p_m = \frac{35}{10} = 3{,}5$ kg/qcm ist.

Bei allen Versuchen sind die Kolbenfedern nie zu schwach, meistens gleich der Spannung im Dampfkessel zu wählen.

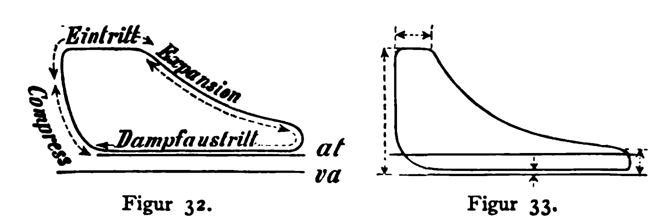
Von größter Wichtigkeit für die richtige Beurteilung der Vorgänge in der Maschine sind die Indikatordiagramme und läßt sich aus denselben im wesentlichen folgendes ersehen.

1.[1] Welche höchste Dampfspannung im Zylinder der Dampfmaschine tätig war. Es ist das sehr wichtig, um dem Kesseldruck gegenüber zu wissen, ob und wodurch Druckverluste entstanden.
2. In welcher Stellung des Kolbenhubes der höchste Druck erreicht wurde.
3. Wie der Druck sich während eines Kolbenhubes veränderte.
4. In welchem Punkte der Dampfeintritt (die Füllung) abgeschnitten wurde.
5. Ob das Abschneiden allmählich oder plötzlich erfolgte.
6. In welchem Punkte des Kolbenhubes und mit welchem Drucke die Dampfausströmung erfolgte.
7. Bei Maschinen mit Kondensation, ob der Dampf frei entwich oder welcher Teil als nutzbarer Druck dem Diagramm hinzuzurechnen war, bezw. ob ein Teil als zu der Atmosphäre hinzuzurechnender Gegendruck zurückblieb.
8. Ferner bei Kondensationsmaschinen Größe des Vakuums und ob dasselbe langsam oder schnell eintrat.
9. Ob vor Beginn der Kolbenbewegung eine Kompression eintrat und in welchem Punkte bezw. in welcher Höhe dieselbe erfolgte.

Auch zur Beurteilung fehlerhafter Leistungen der Maschine ist der Indikator von größter Bedeutung. Zur übersichtlichen Erkenntnis und Beurteilung fehlerhafter Diagramme trägt die folgende, von Herrn Prof. E. Brauer in „Scholl, Führer der Maschninisten" wiedergegebene und von Rosenkranz vervollständigte Zusammenstellung bei, welche nach dem Vorhergehenden und der erfolgten Besprechung verschiedener Diagramme sofort verständlich sein wird.

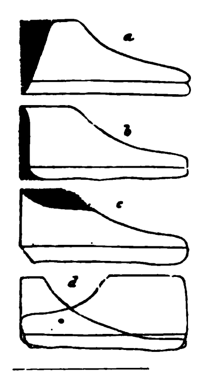
### Übersichtliche Zusammenstellung fehlerhafter Diagramme.

Zunächst stellen Figur 32 und 33 Normaldiagramme, 32 ohne, 33 mit Kondensation dar.




Figur 32. Figur 33.

In den nachfolgenden Diagrammen entspricht die schraffierte Fläche jedesmal dem Arbeitsverlust.



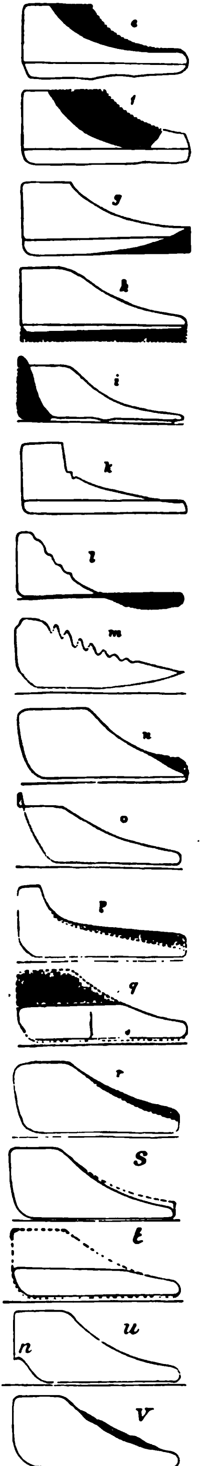

a) Die Einströmung des Dampfes erfolgt zu spät. Infolgedessen wird zu Anfang des Kolbenweges der Kolben durch das Schwungrad geschleppt.

b) Die Einströmung des Dampfes erfolgt zu früh.

c) Der einströmende Dampf ist gedrosselt.

d) Die Füllungen auf beiden Zylinderseiten sind verschieden. Die Folge ist ungleichmäßiger Gang und zu großer Dampfverbrauch.

[1] Der Indikator und seine Anwendung von P. H. Rosenkranz, 6. Auflage, Berlin 1901. p. 254.



e) Der Schieber ist undicht, so daß während der Expansion Dampf nachströmt.

f) Kurz vor Hubende strömt nochmals Dampf ein.

g) Die Ausströmung des Dampfes erfolgt zu spät, daher großer Gegendruck.

h) Die Gegendrucklinie liegt zu hoch, weil die Ausströmungsrohre zu eng sind oder die Kondensation mangelhaft ist.

i) Kompression unnötig stark.

k) Indikatorkolben hat sich oben festgeklemmt. Der Indikatorzylinder ist gut zu reinigen, um bessere Diagramme zu erhalten.

l) Indikatorkolben geht mit Reibung sprungweise, daher die Treppen in der Expansionslinie. Die Expansion ist zu weit getrieben.

m) Verfrühter Dampfaustritt.

n) Nacheilen bezw. Mangel an Voreilen. Im toten Punkte ist der Dampfeintritt ungenügend geöffnet.

o) Zu hohe Kompression. Dampfaustritt zu früh geschlossen. Zusammenpressen des Abdampfes, so daß derselbe den Druck des direkten Dampfes übersteigt.

p) Fehlerhafte Ridersteuerung für kleine Füllungsgrade, wenn der Expansionsschieber zu weit verdreht wird.

q) Abheben des Schiebers für alle Füllungsgrade an demselben Punkte.

r) Steigen der Expansionskurve über die MARIOTTEsche Linie durch Undichtigkeiten des Einlaßkanales oder Schiebers.

s) Fallen der Expansionskurve unter die MARIOTTEsche Linie durch undichten Kolben, so daß Dampf nach dem Austritt entweicht.

t) Drosselung durch den Indikatorhahn oder nicht ganz geöffnet.

Punktiert ist das richtige Diagramm.

u) Fallende Kompressionskurve, bei *n* durch teilweises Mitreißen von Wasser, das kondensierend wirkt, oder undicht im Kolben beim toten Punkte.

v) Gewellte Expansionskurve, durch Ansammlung von Wasser im Indikator oder dessen Rohrleitung.

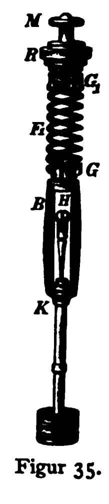
Um den Einfluß der unvermeidlichen Erwärmung der Indikatorfedern durch den in den Indikatorkolben eintretenden Dampf bezw. die heißen Gase bei der

:ersuchung von Explosionsgasmaschinen zu vermeiden, sind neuerdings Indi- ›ren mit außenliegenden Kolbenfedern ausgeführt worden und ist ein solcher ikator der mehrfach vorgenannten Firma in Figur 34 abgebildet.

Der Federträger *A* (Figur 34) stützt sich auf eine hohle Stahlsäule *F* und l das Kippmoment durch die scharf angezogene Zugstange *Z* aufgehoben. Kopf *MR* (Figur 35) wird nach fernung der Druckmutter *N* mit bei $G_1$ aufgeschraubten Feder $F_1$ len Kopf *A* von oben eingesteckt, die Feder wird auf das Gewinde ler Kolbenstange an dem Bügel aufgeschraubt. Dann wird die :ckmutter *N* fest angezogen.



Figur 34.



Figur 35.

Figur 35 stellt den Kolben Kolbenstange *K* und aufge- 'aubter Feder $F_1$ für sich dar. geschlitzte Teil *B* der Kolben- ge nimmt die mit Kugelgelenk ›schlossene Lenkstange des reibhebels auf. Der Schreibhebel, durch den Schlitz *H* geht, ist Deutlichkeit halber hier fortge- en. Die Wichtigkeit dieser An- aung ist ohne weiteres klar und l bei der gesteigerten Wärme :h Überhitzung des Dampfes ıer noch mehr zur Anerkennung gelangen. Aber auch ohne diese Temperatur- ;erung ist die kühl gehaltene Feder, die also weder in der Längenänderung ı in ihren Elastizitätsverhältnissen durch die Wärme beeinflußt wird, vor- ehen. Genaue Versuche haben ergeben, daß eine Feder, die abwechselnd und kalt wird und dem Rosten ausgesetzt ist, sich im Gebrauch ändert.

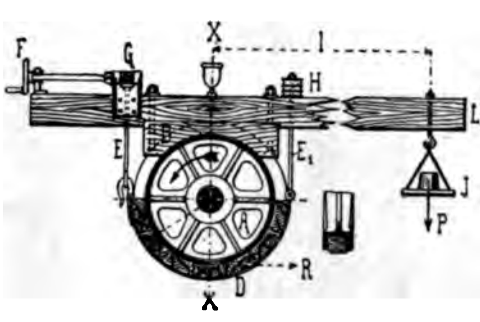
## § 4. Die effektive oder Bremsleistung und deren Berechnung.

Infolge der eigenen Widerstände der Dampfmaschine ist die von derselben ı außen abgegebene Leistung beträchtlich kleiner als ihre im vorigen Ab- ıitt besprochene indizierte Leistung. Diese eigenen Widerstände der Maschine im wesentlichen Reibungswiderstände und Arbeitsverluste zur Überwindung ıelben, so z. B. der Reibung des Kolbens im Zylinder, der Kolbenstange in Stopfbüchsen, der Schieberstangen und Schieber im Schieberkasten, der Grad- 'ung, der Kurbelwelle in ihren Lagern, der Steuerungswelle, ferner die Arbeit Bewegung der Steuerung der Dampfmaschine usw.

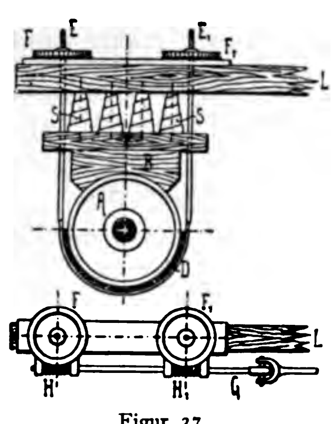
Man nennt die von dem Schwungrade oder einer besonderen Riemenscheibe Dampfmaschine nach außen durch den Treibriemen abgeführte Leistung die :ktive oder Nutzleistung oder auch, da dieselbe durch Abbremsen der ıpfmaschine bestimmt werden kann, die Bremsleistung der Maschine. Um e Leistung zu ermitteln, bedient man sich besonderer Instrumente, der so- ınnten Bremsdynamometer, bei welchen durch eine, am Umfang einer auf Hauptwelle sitzenden Bremsscheibe erzeugte Reibungsarbeit die von der ıpfmaschine geleistete Arbeit verbraucht bezw. absorbiert wird, so daß die nsarbeit genau gleich der Leistung der Maschine ist. An Stelle einer be- leren Bremsscheibe kann jedoch auch das Schwungrad bezw. die Seilscheibe Dampfmaschinen mit Seilbetrieb zur Abbremsung benutzt werden.

Die älteste und bekannteste Vorrichtung eines solchen Bremsdynamometers

ist der PRONYsche Zaum, welcher in Figur 36 abgebildet ist. Derselbe beruht auf dem Prinzip der Backenbremse, indem die auf der Maschinenwelle befestigte Bremsscheibe *A* durch zwei, mittels zweier Schrauben zusammengezogene Holzbacken oder durch einen Backen und ein an seiner Innenfläche mit Holzklötzen belegtes Band *D* gebremst wird. Das Festbremsen, d. h. das Anpressen der Holzbacken gegen die Bremsscheibe geschieht durch eine oder zwei, durch Handräder, Schrauben und Schraubenräder bewegte Schrauben. Durch elastische Einlagen zwischen beiden Backen (Gummischeiben *H*, Figur 36, oder Schraubenfedern *S*, Figur 37) wird das, durch das starke Anpressen der Bremse gegen den Scheibenumfang bewirkte heftige Zittern der Bremse wesentlich verringert und die Regulierung der Bremse erleichtert. Zur Messung der Reibungsarbeit dient eine am Ende des Bremsbalkens angebrachte Gewichtsschale *J*, welche das Gewicht *P* trägt. Um das durch das Umherschleudern der Gewichte äußerst gefährliche Herumschlagen des durch die vermehrte Reibung mitgenommenen Bremsbalkens *L* zu vermeiden, müssen Anschläge für den Bremsbalken vorhanden sein, so daß er nur wenig aus seiner horizontalen Lage nach oben und unten ausschlagen kann. Praktischer ist es noch, wenn der Bremsbalken sich infolge der Reibung gegen den Fußboden zu bewegt und sich mit einem am Ende angebrachten Fuß auf die Brücke einer Dezimalwage stützt.




Figur 36.



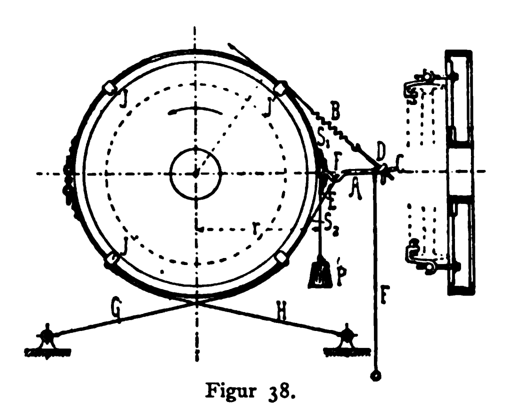

Figur 37.

Die Berechnung der Leistung $N_e$ einer Maschine (in Pferdestärken) mit Hilfe der Backenbremse geschieht nach der Gleichung: $N_e = \frac{P l \pi n}{30 \cdot 75} = 0{,}001396 \cdot P l n$, worin *P* in kg und *l*, der Hebelarm des Bremsbalkens, gemessen von Mitte Welle bis zum Lot durch den Aufhängepunkt der Gewichtsschale bei genau wagrechter Lage des Balkens, in m einzusetzen sind, und *n* die Tourenzahl der zu bremsenden Welle in der Minute ist.

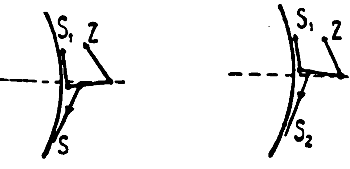
An Stelle von Holzbacken werden auch häufig bei Bremsdynamometern Zugbänder angewandt, Stahlbänder, Riemen, Gurte usw., wodurch eine größere Brems- wirkung erzielt werden kann. Das bekannteste der auf diesem Prinzip beruhenden Dynamometer ist das BRAUERsche Bremsdynamometer, welches in den Figuren 38 bis 41 abgebildet ist. Dasselbe besitzt an Stelle des mit Holz gefütterten Bandes ein dünnes Stahlband. Ferner liegt der Bremshebel *A* an derselben Seite der Bremse wie das Belastungsgewicht, und ist an Stelle des Reguliergewichtes *p* der Zug einer Feder *B* angewendet, deren Spannung durch Anziehen oder Nachlassen einer mit einer Flügelmutter *C* versehenen Schraube *D* leicht und absolut gefahrlos reguliert werden kann. Das Belastungsgewicht *P* ist am einen Ende des Bremsbandes bei *E* aufgehängt, so daß also auch hier das Belastungsmoment stets konstant $= P \cdot r$ ist. Das andere, schwächer gespannte Bandende greift bei *F* an dem Hebel *A* an. Bezeichnen $S_1$ und $S_2$ die Spannungen in den beiden Bandenden, so ist die Umfangsreibung $R = S_1 - S_2$ und

$= R \cdot r_0$, worin $r_0$ der Halbmesser der Bremsscheibe ist. Die Leistung :hnet sich aus der Gleichung: $N_e = 0{,}001896 \cdot P \cdot r \cdot n$.

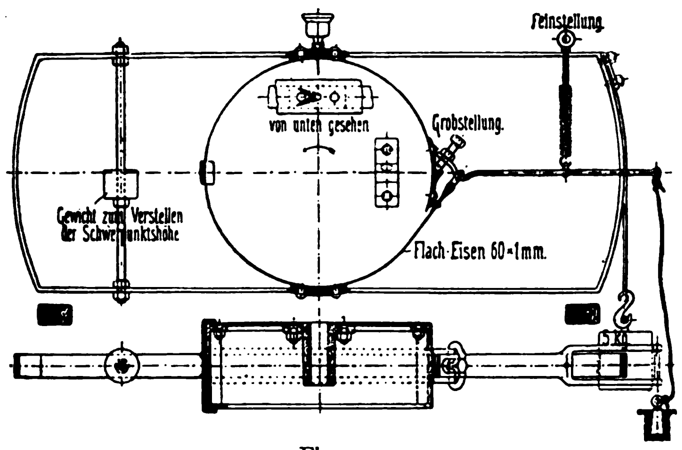
Ein Hauptvorzug der Brauerschen Bremse ist die Selbstregulierung derselben. Angenommen, es sei das Reibungsmoment $M_r = R \cdot r_0$ kleiner als das ıtungsmoment $M_q = P \cdot r$, so genügt dasselbe nicht mehr, um das Gewicht $P$ ıgen, so daß letzteres sinkt. Hierkommt der Hebel $A$ in die in · 39 gezeichnete Lage, der Zug r Feder $B$ zieht hierbei den Hebel oben, wodurch die Bremse stärker ıpannt, die Reibung also ver:rt und die ganze Bremse wieder ben wird. Ist dagegen das Reismoment größer als das Belastungsent, so wird das Gewicht $P$ und Bremshebel $A$ gleichfalls gehoben kommt letzterer in die in Figur 40 chnete Stellung. Da das rechte : desselben durch die am Fußboden tigte Schnur ($F$ in Figur 38) ver:rt ist, sich nach oben zu be- n, so wird der Endpunkt des Hebels als Drehpunkt für eine Rechtsdrehung :lben dienen, wodurch ein Nachlassen der beiden Bandenden, also eine so- :e Verminderung der Reibung und infolge geringeren Reibung wieder ein Nieder- n der Bremse bewirkt wird. Bei rich- Einstellung der Bremse wird dieselbe r nur sehr geringe Schwingungen um Gleichgewichtslage ausführen und mit :r Genauigkeit die mittlere Leistung der hine ermitteln lassen. Zwei am Fußboden tigte Sicherheitsseile $G$ und $H$, Figur 38, ndern ein zu weites Ausschlagen der Bremse und die an derselben befestigten he $JJ$ ein seitliches Herabgleiten des Bandes von der Bremsscheibe. Die



Figur 38.



Figur 39. Figur 40.



Figur 41.

ıtigung der Bremsscheibe auf einer auf der Maschinenwelle sitzenden Riemenbe ist aus Figur 38 gleichfalls zu erkennen. Die Brauersche Bremse

gestattet das Abbremsen einer Maschine direkt mittels des Schwungrades, in welchem Falle nur ein größeres Bremsband anzuwenden ist. Auch zum Abbremsen von, mit Seilscheiben versehenen Maschinen eignet sich dieselbe, in welchem Falle an Stelle eines einzigen Bandes eine Anzahl in die Seilrillen eingelegter Drähte verwendet wird, welche an ihrem Ende durch Querstücke zusammengehalten werden. Eine neuere Ausführungsform der BRAUERschen Bremse ist in Figur 41 abgebildet und nach dem vorher Gesagten ohne weitere Erklärung verständlich.

## § 5. Die verschiedenen Systeme der Dampfmaschine.

Daß bei der so außerordentlich vielseitigen Verwendung der Dampfmaschine sich auch im Laufe der Zeit eine große Anzahl verschiedener Typen herausbilden mußte, ist naturgemäß. Trotzdem lassen sich die zahlreichen verschiedenen Ausführungsformen derselben im wesentlichen in drei Hauptklassen einteilen, und zwar in:

1. Stationäre Dampfmaschinen,
2. lokomobile Dampfmaschinen oder Lokomobilen,
3. Maschinen zum Land- und Seetransport, Lokomotiven und Schiffsmaschinen.

Einige andere Gesichtspunkte der Einteilung sind folgende:

1. Nach ihrer Bauart in: liegende, stehende, schrägliegende, oszillierende Dampfmaschinen, Hammermaschinen.
2. Nach der Anzahl der Zylinder in: Einzylindermaschinen, Zwillingsmaschinen, Verbundmaschinen, zu welchen die WOOLFschen Maschinen und die Tandemmaschinen mit zwei hintereinander liegenden, verschieden großen Zylindern gehören. Eine ältere Bezeichnung für diese Maschinen, welche jedoch gegenwärtig auch noch vielfach in Anwendung ist, benennt sie mit dem Namen: Compoundmaschinen.
3. Nach der Art der Steuerung in: Maschinen mit Schiebersteuerung (ein oder zwei Schieber), Maschinen mit Ventilsteuerung, Maschinen mit Hahnsteuerung oder sogenannte Corlißmaschinen, nach dem Erfinder derselben, dem Amerikaner gleichen Namens, welcher zuerst im Jahre 1867 eine mit Hähnen versehene Dampfmaschine auf der Pariser Weltausstellung ausgestellt hatte.
4. Nach ihrer Verwendung: Betriebsdampfmaschinen, Dampfpumpen, Gebläsemaschinen, Dampflasthebemaschinen, Fördermaschinen. Schiffsmaschinen, Dampfhämmer, Lokomobilen und Lokomotiven und andere.

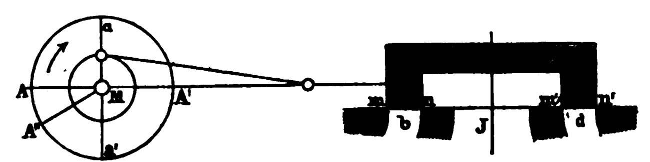
Da für die Zwecke der chemischen Industrie hauptsächlich nur die Betriebsdampfmaschinen in Frage kommen, so sollen im folgenden nur einige der wichtigsten Ausführungsformen derselben besprochen werden.

### A. Die Kolbendampfmaschinen.

Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der Typen dieser Dampfmaschinen ist es sehr schwer, im Rahmen dieser Betrachtungen auch nur einigermaßen eine Übersicht der wichtigsten Ausführungsformen zu geben. Im großen und ganzen kann man die Einteilung der Kolbendampfmaschinen nach folgenden Gesichtspunkten ausführen. Man unterscheidet hinsichtlich der Bauart liegende und stehende Maschinen ohne und mit Kondensation, mit einem, zwei oder mehreren Zylindern und Expansion in zwei oder mehreren Stufen. Im letzteren Falle nennt

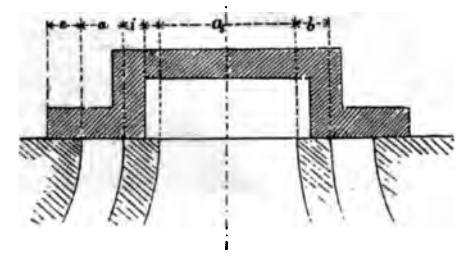
man die Dampfmaschinen Zweifach-, Dreifach- und Vierfachverbundmaschinen.

Die einfachsten und ältesten Dampfmaschinen sind solche mit einfacher Muschelschiebersteuerung, und ist das Schema einer solchen Steuerung in den



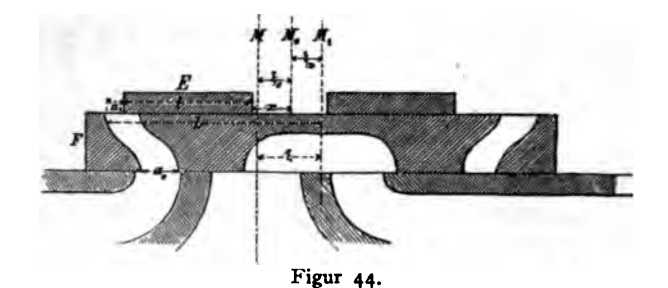
Figur 42.

Figuren 42 und 43 dargestellt. Links ist mit *MA* die Dampfkurbel, mit *Ma* die zur Bewegung des Schiebers dienende Exzenterkurbel bezeichnet. In der gezeichneten Lage *A''* der Dampfkurbel steht die Exzenterkurbel in ihrer Mittellage, also auch der Schieber in seiner Mittelstellung, bei welcher die Schieberkanäle *b* und *d* geschlossen sind. Gelangt die Dampfkurbel in die horizontale Lage *AM*, so hat die Exzenterkurbel sich um einen ebenso großen Winkel nach rechts bewegt, also den Schieber nach rechts verschoben. Der Winkel *A''MA* ist der sogenannte Voreilungswinkel, also jener Winkel, um welchen die Exzenterkurbel aus ihrer Mittellage nach rechts gedreht ist, wenn die Dampfkurbel in der Stellung *AM* liegt. In Wirklichkeit erhält der Schieber jedoch



Figur 43.

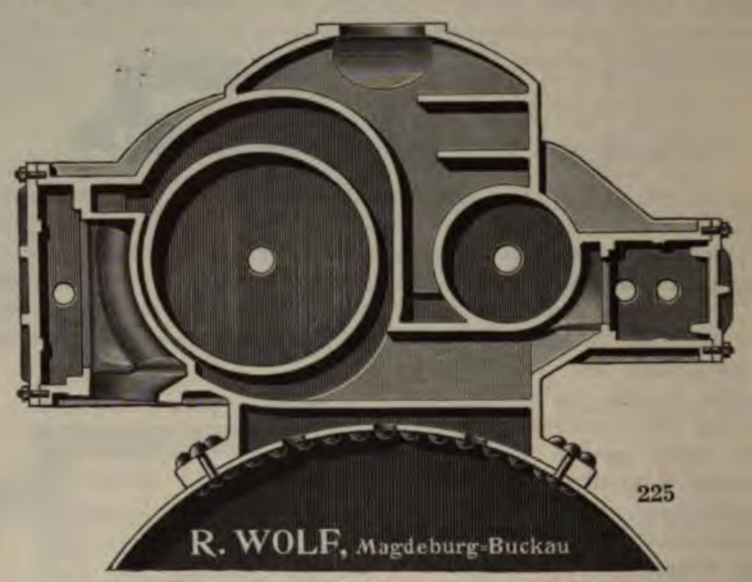
äußere und innere Überdeckungen, wie sie in Figur 43 mit *e* und *i* bezeichnet sind. Hieraus folgt, daß die Dampfeinströmung erst beginnt, wenn die Exzenterkurbel um einen bestimmten Betrag aus ihrer Mittellage nach rechts gegangen ist. Aus dem gleichen Grunde findet auch ein früherer Abschluß der Schieberkanäle *b* und *d* statt, so daß eine Expansion des Dampfes im Zylinder möglich ist. Indessen ist die letztere nur sehr gering, so daß die Steuerungen mit



Figur 44.

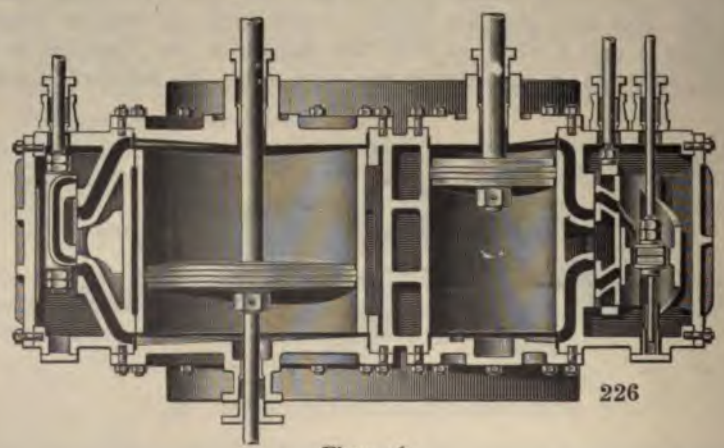
einem Schieber keine günstige Dampfausnutzung ergeben und man daher sehr bald zu Doppelschiebersteuerungen überging, bei welchen auf einem unteren, mit Durchlaßkanälen versehenen Schieber ein oberer, aus zwei gegeneinander verstellbaren Platten bestehender Schieber hin und her bewegt wird, also zwei unabhängige Schieberstangen durch zwei voneinander unabhängige Exzenter bewegt werden müssen. Die schematische Darstellung einer solchen Doppelschiebersteuerung ist in Figur 44 gegeben, in welcher *F* den unteren oder

Grundschieber mit dem Durchlaßkanal $a_0$ und $E$ die beiden oberen, den sogenannten Expansionsschieber bildenden Platten darstellen. Je nach der Größe der Entfernung der beiden letzteren Platten voneinander findet ein früherer oder späterer Abschluß der Durchlaßkanäle $a_0$ und somit auch des Dampfeintrittes in




Figur 45.

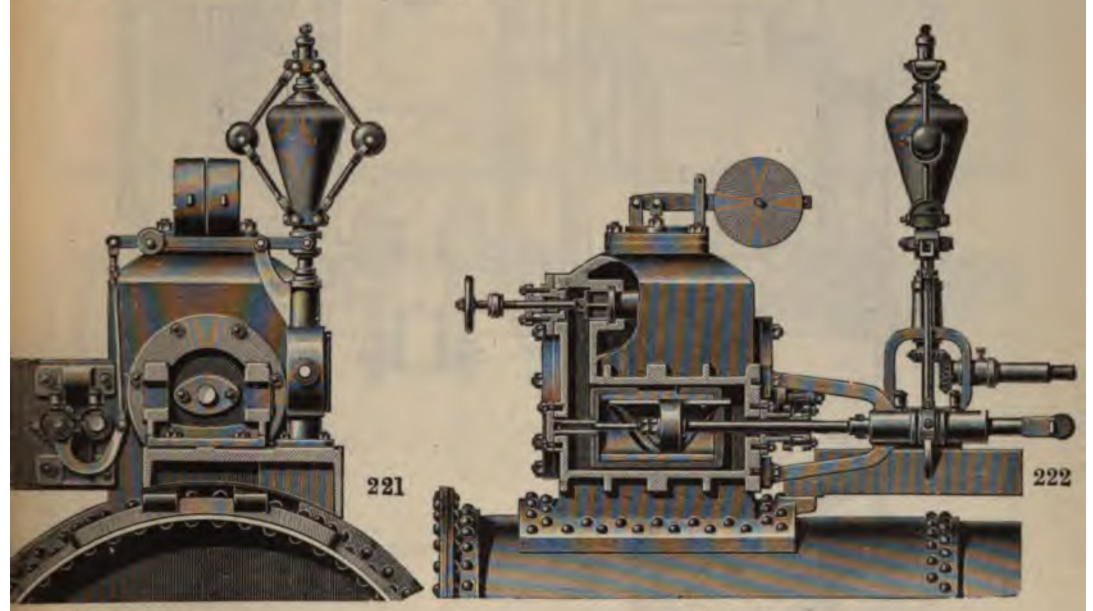
den Zylinder statt. Berühren sich die Platten $E$ in der Mitte, so ist die Füllung der Dampfmaschine am größten, die Expansion also am kleinsten und umgekehrt. Diese Steuerung heißt speziell nach ihrem Erfinder die MEYERsche Expansionsschiebersteuerung. Eine besondere Ausbildung dieser Doppelschiebersteuerung




Figur 46.

ist die sogenannte RIDER-Expansionsschiebersteuerung. Eine Ausführung derselben der Firma R. WOLF in Magdeburg-Buckau ist in den Figuren 45 und 46 dargestellt, deren erstere den lotrechten Schnitt durch die beiden Zylinder und Schieberkästen, die letztere den horizontalen Schnitt durch dieselben gibt. Bei dieser Steuerung ist der Expansionsschieber als Segment einer Schrauben-

fläche mit schrägen Kanten ausgebildet, durch dessen Drehung um seine Längsachse die Expansion verändert wird. Selbstverständlich sind die Kanäle des Grundschiebers dementsprechend gestaltet. Die Verstellung des Schiebers erfolgt durch den Regulator der Maschine, wie aus den Figuren 47 und 48 zu ersehen ist. Die Konstruktion eines Dampfzylinders für eine einfache Schiebersteuerung und die Anordnung der Dampfkanäle, und zwar der beiden nach den Enden des Zylinders führenden Einströmungskanäle und des mittleren zur Auspuffleitung führenden Ausströmkanales, der Stoffbüchse, der Zu- und Ableitung des Dampfes usw., der Indikatorbohrungen zum Anschrauben des Indikators an beiden Zylinderenden, der Bohrung für die Zylinderschmierbüchse in der Mitte des Zylinders ist aus Figur 49 zu ersehen.[1] Die schematische Anordnung einer liegenden einzylindrigen Ventilmaschine mit dahinter befindlichem Kondensator und Seilscheibenantrieb ist aus Figur 50 ohne weitere Erklärung zu ersehen. Die Figur stellt eine Ausführung der Firma Maschinenfabrik Gebr. PFEIFFER-Kaiserslautern (Rheinpfalz) dar.

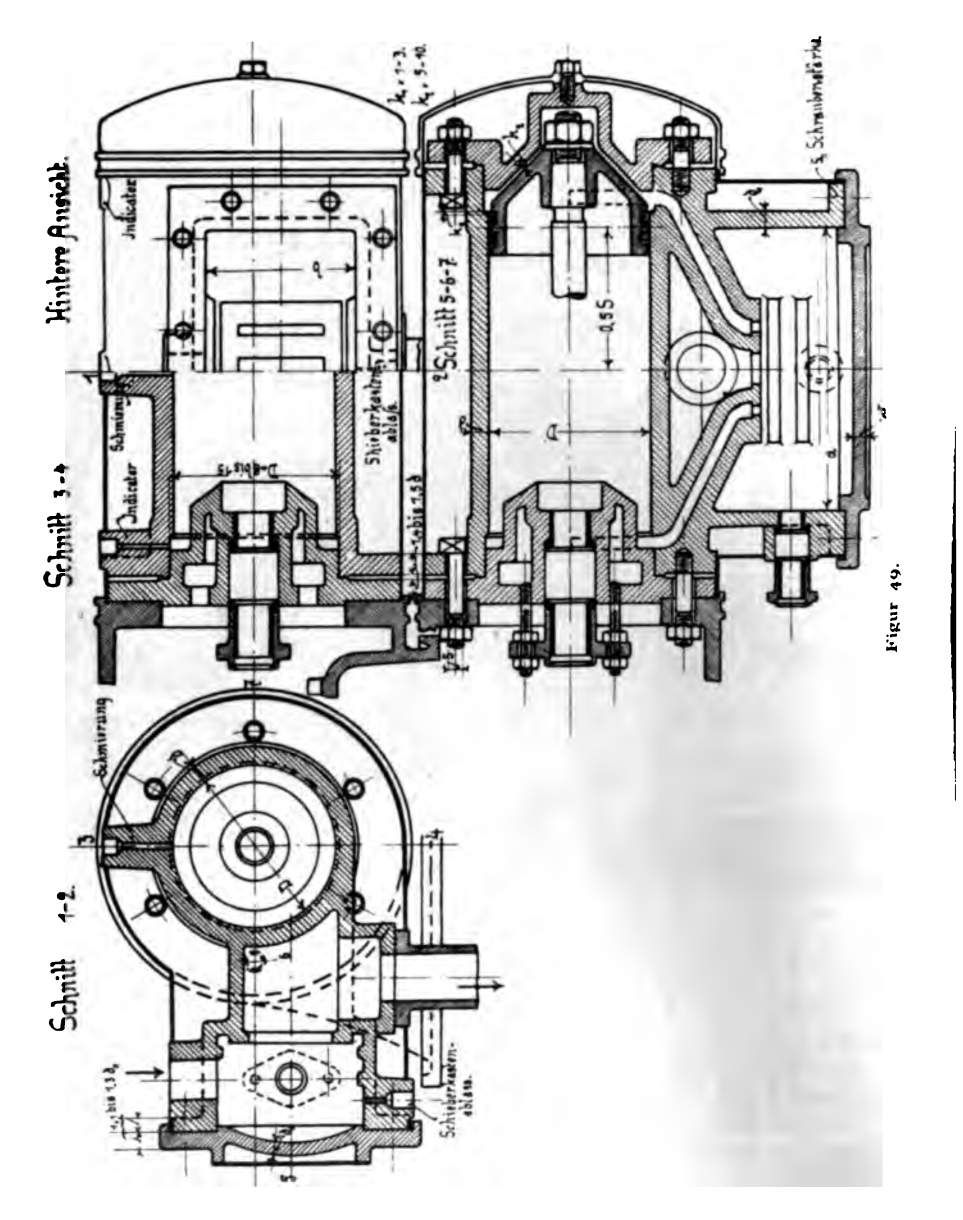



Figur 47. Figur 48.

Sehr häufig findet sich bei Zweifachexpansions- oder Verbundmaschinen die Anordnung, daß beide Zylinder konachsial hintereinander liegen, solche Maschinen nennt man Tandemverbundmaschinen. Die äußere Anordnung einer solchen Maschine der vorgenannten Firma ist in Figur 51 wiedergegeben. Die in dieser Figur dargestellte Ventilsteuerung nach Patent RADOVANOVIC ist in Figur 52 im Schnitt abgebildet. Die ausführende Firma schreibt über dieselbe folgendes: Die Steuerung ist zwangläufig, d. h. das Ventil ist vom Anhub bis zum Schluß durch den Hebelmechanismus geführt, im Gegensatz zu den freifallenden Steuerungen, deren Ventile im Höhepunkte des Hubes losgelassen werden und durch Federdruck auf die Sitze zurückschnellen. Der Steuerungsmechanismus besteht aus einem Exzenterbügel, welcher von einem auf der Steuerwelle befindlichen Exzenter bewegt wird und sich gleichzeitig um eine zweite Scheibe drehen kann. Diese mit einem Schlitz versehene Scheibe gleitet

[1] Nach J. POHLHAUSEN, Maschinenelemente.

an einem Kulissenstein entlang, welcher drehbar gelagert ist und vom Regulator direkt verstellt wird. Je nach der Winkelstellung dieses Gleitstückes ändert sich der Hub der Ventile und dementsprechend die Füllung des Zylinders. Gelenke sind in dem Mechanismus für zwei Ventile nur sechs vorhanden und daher ist dieser so außerordentlich einfach, wenn man sich dabei andere bekannte Ventil-



Figur 49.

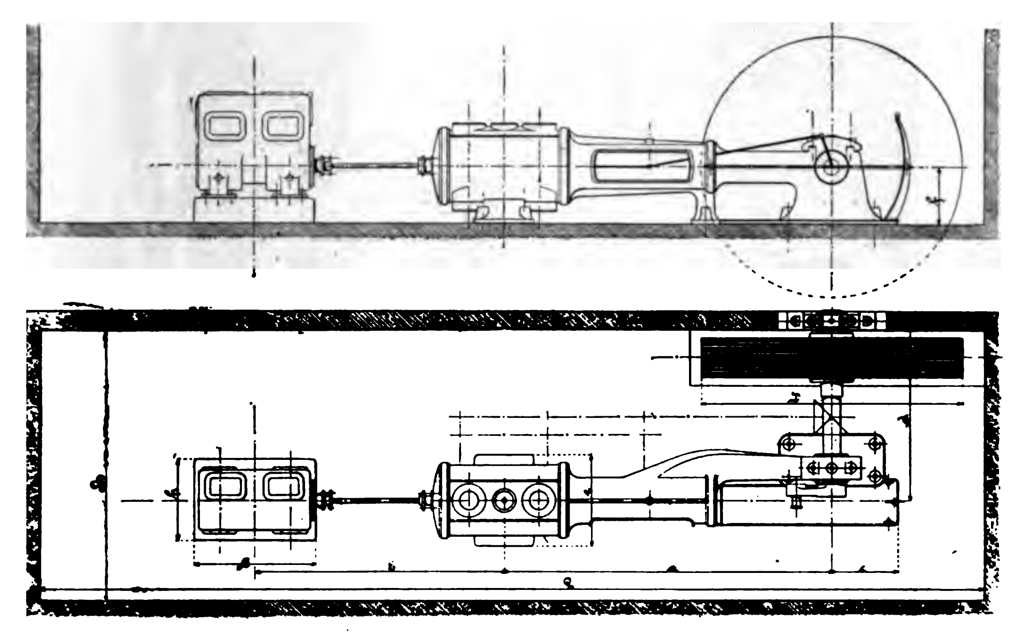
steuerungen ansieht. So finden sich bei den Steuerungen von **Proell 12, Collmann 15, Sulzer 14** Gelenke. Es ergeben sich aus der **einfachen Konstruktion** die folgenden Vorteile:

Die Ventile werden leicht angehoben;
sie setzen sich beim Schluß sehr weich auf, wodurch **alle Teile geschont** werden und der Gang geräuschlos wird;

sie arbeitet ohne Anwendung von Luftpuffern;
der Mechanismus gestattet weit höhere Umdrehungszahlen, als jede andere Ventilsteuerung.

Durch die Bauart der Ventile sind die schädlichen Räume auf das geringste Maß eingeschränkt, so daß die Maschinen sehr ökonomisch arbeiten.

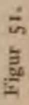
Die Ventilsteuerung der Ascherslebener Maschinenbau-Aktiengesellschaft vormals W. Schmidt & Ko. in Aschersleben nach Patent König ist in Figur 53 im Schnitt durch den Zylinder und in Figur 55 schematisch dargestellt, während Figur 54 die äußere Anordnung von zwei Vierzylindertandemverbundmaschinen der genannten Firma von je 2000 PS darstellt. Die Steuerung der Maschine ist außerordentlich einfach, welche Einfachheit bei der neueren Ausführungsform, die die genannte Firma jetzt für alle Maschinen benutzt, noch dadurch erhöht



Figur 50.

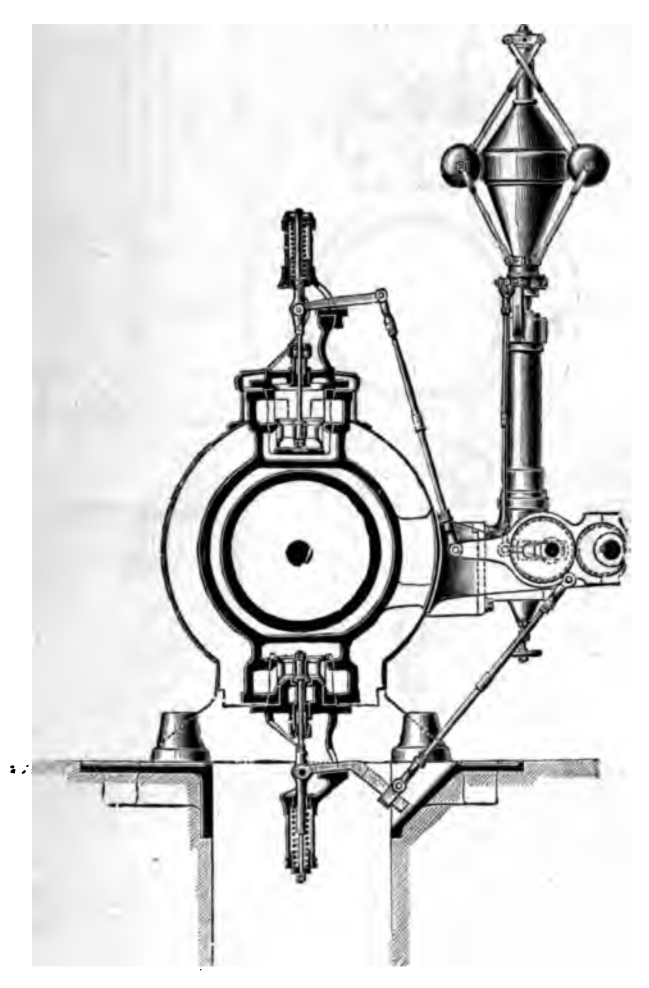
wird, daß zwischen Exzenter und Ventileinlaßstange eine bewegliche Schwinge eingeschaltet ist, die, vom Regler beeinflußt, je nach den Füllungsgraden die Ventileinlaßstange bewegt. Die Anordnung der Dampfabschlußorgane ist die bei Ventilmaschinen übliche; der Dampfeintritt wird durch zwei auf dem Zylinder, der Dampfaustritt durch zwei unter dem Zylinder befindliche fast ganz entlastete Doppelsitzventile bewirkt. Die Bewegung der Ventile erfolgt durch eine zur Zylinderachse parallele Steuerwelle, die mittels eines Kegelräderpaares von der Kurbelwelle aus in Umdrehung versetzt wird und zwar ist für jedes Ein- und Auslaßventil nur ein Exzenter vorhanden, so daß also nur zwei Exzenter die vier Ventile eines Zylinders betätigen. Die Steuerwelle, auf welcher das Exzenter aufgekeilt ist, bewegt sich im Sinne des eingezeichneten Pfeiles (Figur 55). Einlaßventilstange und Exzenterring sind bei *g* bezw. bei *a* durch die Schwinge *d* miteinander verbunden. Der Bolzen *a* beschreibt stets ein und dieselbe ellipsenähnliche Kurve, während die Kurven bei *g* entsprechend den verschiedenen Füllungsgraden verschieden sind. Die Füllung wird in folgender Weise verändert:

Auf der Reglerwelle *i*, an deren einem Ende der Regler angreift, ist der



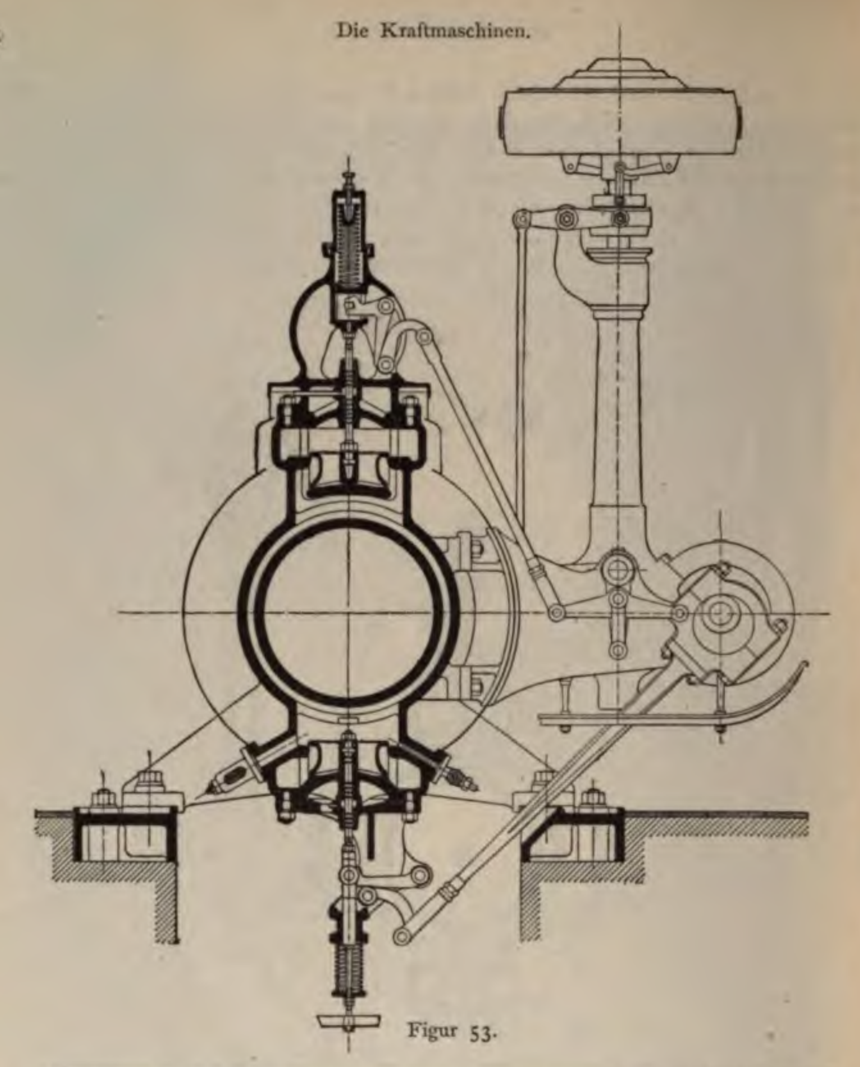
Figur 51.

Lenker *x* aufgekeilt und zwischen seinen Schenkeln der Lenker *l* angeordnet, welcher die erwähnte Einlaßventilstange und die den Auslaßexzenterring verbindende Schwinge *d* trägt. Da der Bolzen *n* des Lenkers *l* um *m* einen Kreisbogen mit dem Radius *m n* beschreibt, so bewegt sich auch die bei *n* in *l* gelagerte Schwinge *d* ebenfalls auf einem Kreisbogen. Je kleiner dieser Radius angenommen wird, desto schneller steigt und sinkt Punkt *g* der Schwinge bezw. das Ende der Einlaßventilstange. Je nachdem nun der Regler die Welle *i* ver-

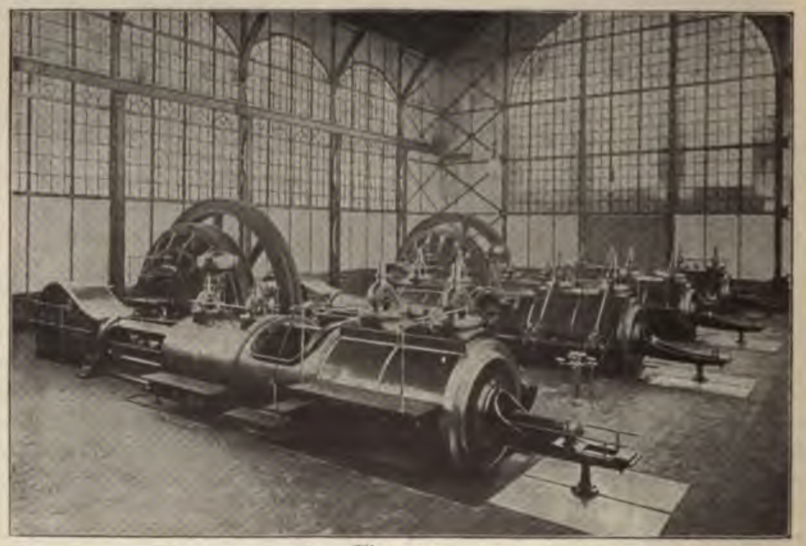


Figur 52.

stellt und damit den mit ihr starr verbundenen Lenker *x*, wird von dem Punkte *g* eine andere Bahn beschrieben und die Füllung verändert. Liegt Punkt *m* auf dem eingezeichneten Kreisbogen am weitesten rechts, was der Höchstlage des Reglers entspricht, so ist keine Füllung vorhanden, während bei der entgegengesetzten äußersten Lage die größte Ventilöffnung bezw. Füllung stattfindet. Die Lage des Bolzens *n* wird so gewählt, daß der Punkt *m* zwischen der größten und kleinsten Füllung nur einen kurzen Weg vollführt, der ein großes Hebelverhältnis zum Regler gestattet und dadurch die Belastung desselben vermindert. Durch die zentrische Aufhängung werden die bisher notwendigen Hebel und Wellen



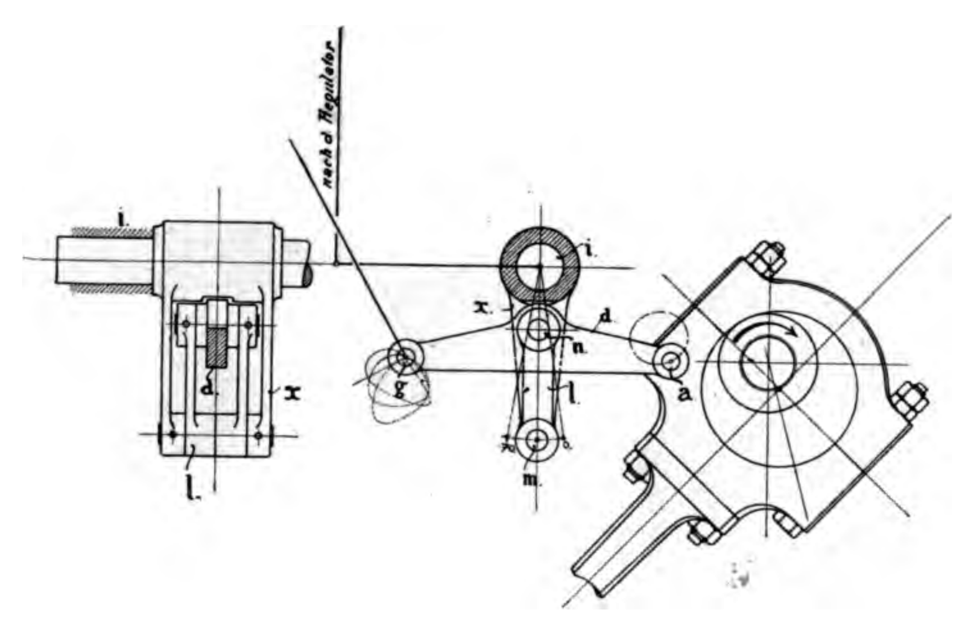
Figur 53.



Figur 54.

zwischen Regler und Schwingwelle überflüssig; die Steuerung ist jetzt auf der Reglerwelle aufgehängt, wird also nicht nur von ihr verstellt, sondern auch getragen. Da alle Hebel zentral gelagert sind, wird jedes einseitige Arbeiten vermieden; die Kräfte wirken alle in einer Ebene, so daß ein Ecken und Klemmen der Steuerungsteile ausgeschlossen ist.

Infolge dieser überaus einfachen Anordnung und der wenigen zu bewegenden Teile ist die Rückwirkung auf den Regler auf das Mindestmaß beschränkt und die Anhubbeschleunigung der Einlaßventile für alle Füllungen konstant. Ferner ist bei den wirtschaftlich brauchbaren Füllungen reichlicher Ventilhub vorhanden und zwar ohne regelwidrige Voröffnung bei kleinen und ohne übergroße Ventilhube bei größeren Füllungen. Die vier beinahe entlasteten Ein- und Auslaßventile werden für alle Füllungsgrade von dem äußerst genau wirkenden zwangläufigen Steuermechanismus mit zunehmender Geschwindigkeit gehoben und, ohne




Figur 55.

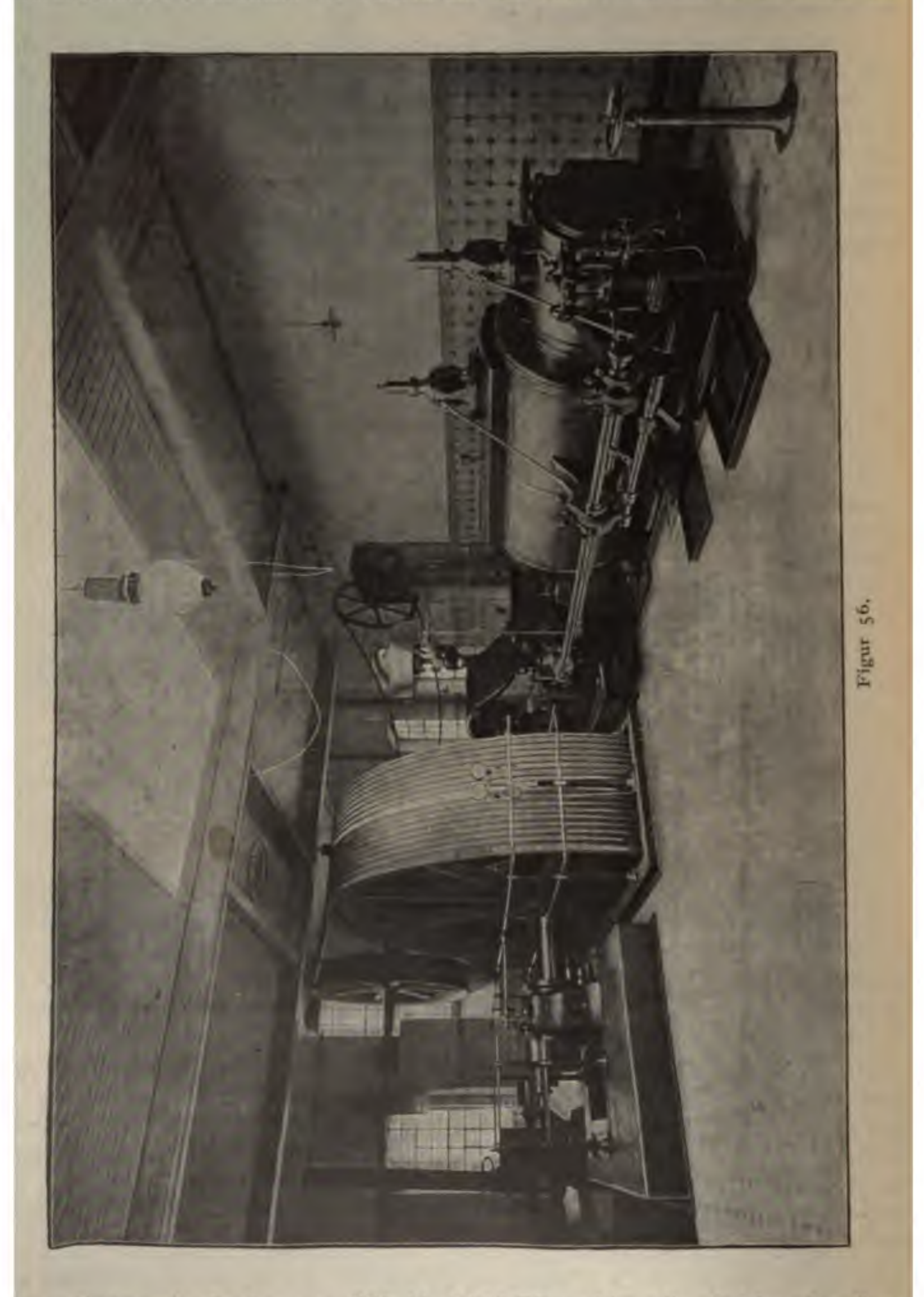
sie fallen zu lassen, mit abnehmender Geschwindigkeit so rasch geschlossen, als mit Rücksicht auf dauernde Dichtheit der Ventilsitze zweckmäßig ist, wodurch die Steuerung vollständig geräuschlos arbeitet.

Eine besondere Eigenart der Ausführung der Dampfmaschinen dieser Firma bildet die Tandemheißdampfmaschine Patent Wilhelm Schmidt, welche in Figur 56 in der äußeren Anordnung, in Figur 57 im Längsschnitt (zugleich durch die Kondensatorpumpe) dargestellt ist. Die Haupteigentümlichkeit dieser Maschine liegt darin, daß die Anzahl der Ein- und Auslaßorgane nur halb so groß ist, wie bei einer gewöhnlichen Tandemmaschine. Die genannte Firma schreibt über diese Maschine folgendes:

„Unter den mit hoch überhitztem Dampf arbeitenden Maschinen haben wir mit der Tandemheißdampfmaschine, Patent Wilhelm Schmidt, die glänzendsten Erfolge erzielt. Der Dampfverbrauch, durch vielfache und eingehende amtliche Untersuchungen festgestellt, ergibt sich, einen Dampfdruck von 10 bis 11 Atm. vorausgesetzt, bei kleineren Maschinen bis zu einer Leistung von 75 PS zu 4,7 kg,

i mittleren Maschinen von 250 PS zu 4,25 kg und bei großen Maschinen zu kg pro indizierte Pferdekraft und Stunde.

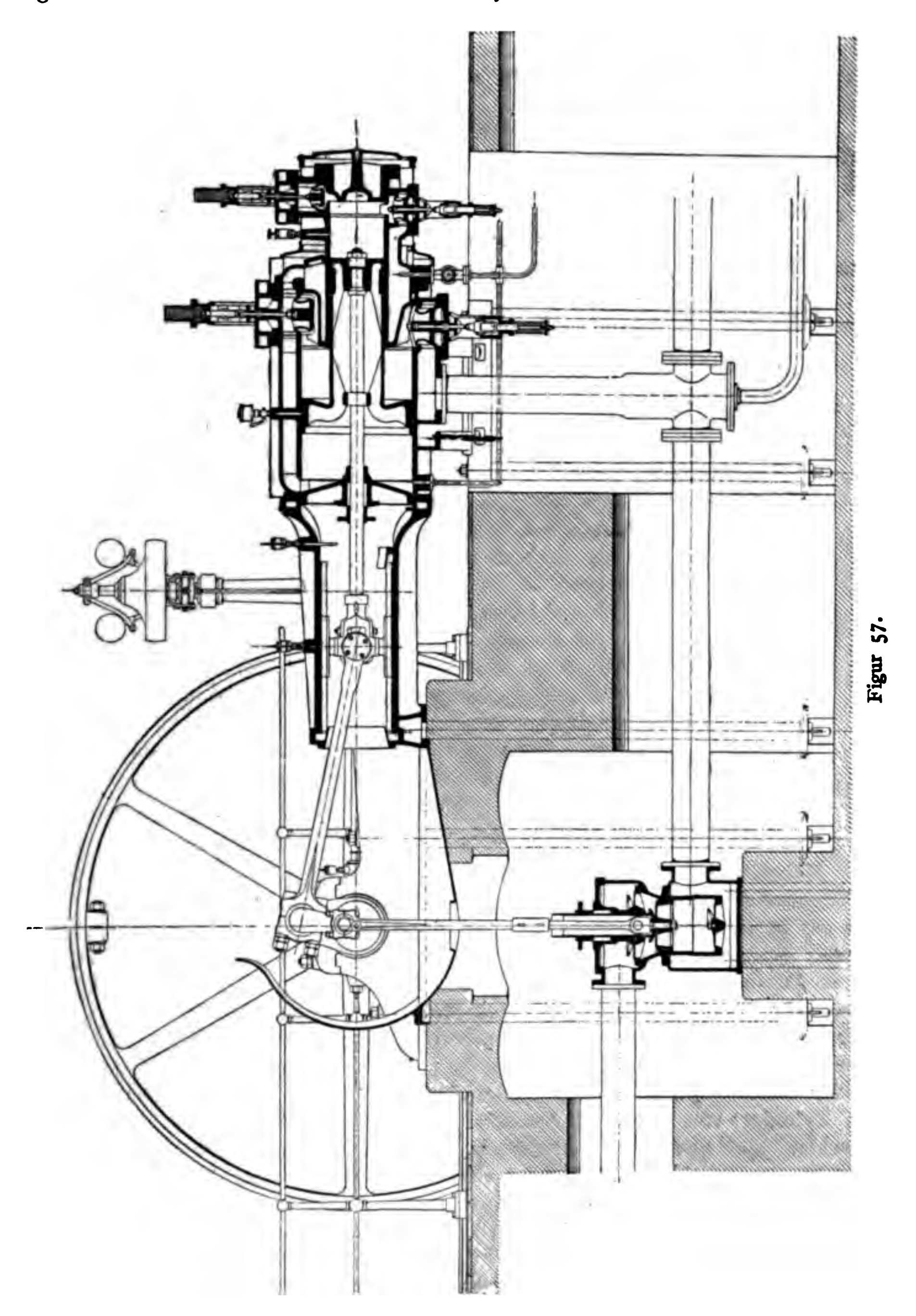
Die zahlreichen Nachbestellungen gerade dieser Maschinen beweisen deren ßerordentliche Beliebtheit. So wurden uns von einer Firma allein acht Maschinen



Figur 56.

eses Systems in Größen von 350 bis 1000 PS nachbestellt. Infolge der diesem aschinentyp eigentümlichen Kolbenausbildung werden die hintereinander liegenden ylinder ohne zwischenliegende Stopfbüchse miteinander verbunden. Jeder Zylinder t nur ein Einlaß- und ein Auslaßventil. Der kleinere Zylinderraum hinter dem

olben bildet den Hochdruckzylinder, der vordere größere Zylinderraum einhließlich des Hohlraumes im Kolben den veränderlichen Aufnehmer, und der ingraum in der Mitte den Niederdruckzylinder.



Figur 57.

Die Wirkungsweise der Maschine ist folgende:

Der Dampf strömt durch das obere Einlaßventil des Hochdruckzylinders diesen ein, treibt den Kolben nach vorn und tritt kurz vor dem vorderen

Totpunkte durch das unten befindliche Auslaßventil in den vorderen Aufnehmerraum über. Hier treibt der Dampf durch seinen Druck auf die bedeutend größere Kolbenfläche den Kolben rückwärts, indem er gleichzeitig weiter expandiert, um beim nächsten Vorwärtsgang in den Niederdruckzylinder einzutreten und dort seine Expansion bis auf die Kondensatorspannung zu vollenden. Beim folgenden Rückwärtsgang entweicht dann der vollkommen ausgenutzte Dampf nach dem Kondensator.

Obgleich also Hoch- und Niederdruckzylinder einfachwirkend sind, wird die Maschine durch das Hinzutreten des veränderlichen Aufnehmers doch doppeltwirkend. Der Aufnehmer ist daher gleichzeitig ein dritter Expansionszylinder mit positiver Arbeitsleistung.

Für die Anwendung hoch überhitzten Dampfes ist dieses System ganz besonders geeignet, wie sich aus nachstehendem erkennen läßt:

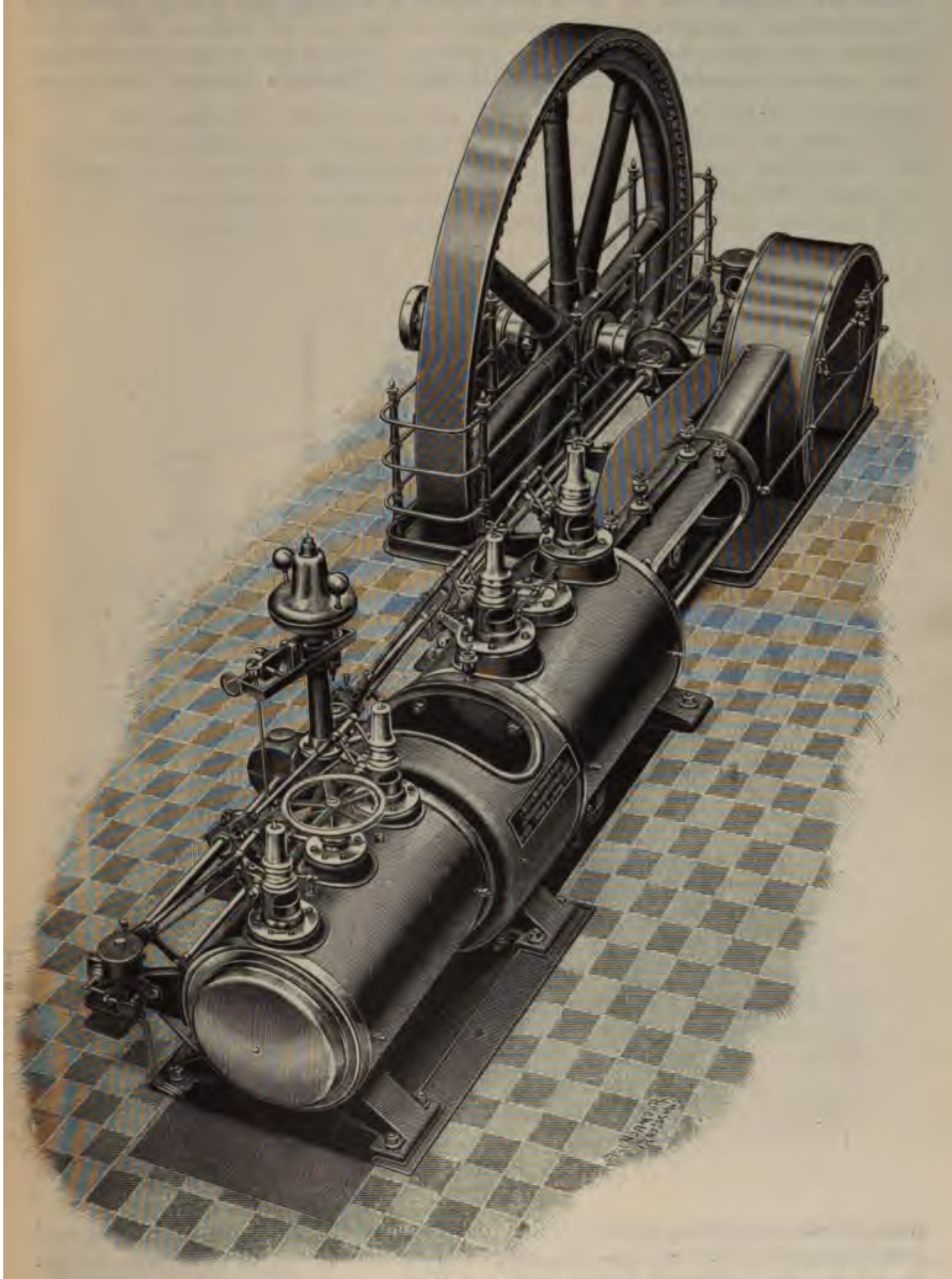
1. Der Hochdruckzylinder braucht keinen Dampfmantel, es genügt, ihn gut mit Wärmeschutzmasse zu isolieren. Die während der Admission an die Zylinderwände übergehende Wärme kommt nachher dem Aufnehmer zugute.
2. Der Niederdruckzylinder ist durch Aufnehmerdampf geheizt, da die äußeren Wände des Aufnehmers in der folgenden Periode solche für den Niederdruckzylinder bilden und ihre Wärme an den hier einströmenden Dampf abgeben. Auch Kolben, Deckel und Mantel des Niederdruckzylinders sind durch den Aufnehmerdampf in geradezu idealer Weise geheizt; es geht also in der Maschine keine Wärme verloren.
3. Der Hochdruckkolben ist durch den Aufnehmerdampf von innen gekühlt.
4. Es ist nur eine Stopfbüchse, und zwar in dem verhältnismäßig kühlen Aufnehmerraume, vorhanden. Dieselbe steht unter einem Überdruck von $^1/_2$ bis 1 Atm. und wird niemals vom Vakuum beeinflußt.
5. Die Zahl der Ein- und Auslaßorgane ist nur halb so groß wie bei einer gewöhnlichen Tandemmaschine.
6. Die Bedienung und Wartung ist eine höchst einfache, und da die Steuerorgane usw. auf ein Minimum reduziert sind und nur das vorzüglichste Material zur Anwendung gelangt, ist auch die Betriebssicherheit die denkbar größte."

Neben den beiden vorgenannten Ventilsteuerungen verdient vor allen Dingen die Ventilsteuerung der weltbekannten Firma Gebr. Sulzer in Winterthur (in der Schweiz) bezw. Ludwigshafen a/Rh. noch Erwähnung, welche in Deutschland außer von der genannten Filiale in Ludwigshafen noch von der Maschinenfabrik Augsburg in Augsburg ausgeführt wird. Die äußere Anordnung einer liegenden Tandemverbundmaschine der zuletzt genannten Firma ist in Figur 58 dargestellt, während Figur 59 die sogenannte neuere Ausführung der Steuerung dieser Firma sowie einen Schnitt durch die beiden Ventile (Ein- und Auslaßventil) darstellt. Wie aus der ersten Figur ersichtlich ist, erfolgt der Antrieb sämtlicher Steuerungsteile aller Zylinder von einer, durch die Kurbelwelle der Maschine mittels eines konischen Räderpaares angetriebenen, parallel zur Längsachse der Zylinder liegenden Steuerwelle aus. Auf ihr sitzt für jedes Einlaßventil (also für die Tandemmaschine für vier Ventile) ein Exzenter *c*, Figur 59, von welchem die Bewegung sowohl des Einlaß- als auch des Auslaßventiles bewirkt wird.[1]

Die kurze Stange desselben wird ungefähr in der Mitte von zwei auf einer Welle *m* frei drehbaren Schienen erfaßt, während ihr äußeres Ende mit einem Winkelhebel *a* gelenkig verbunden ist, dessen Ende durch eine Stange *b* mit

[1] Nach Bernoullis Dampfmaschinenlehre. 8. Auflage. F. Freytag, Stuttgart 1900. p. 281 ff.

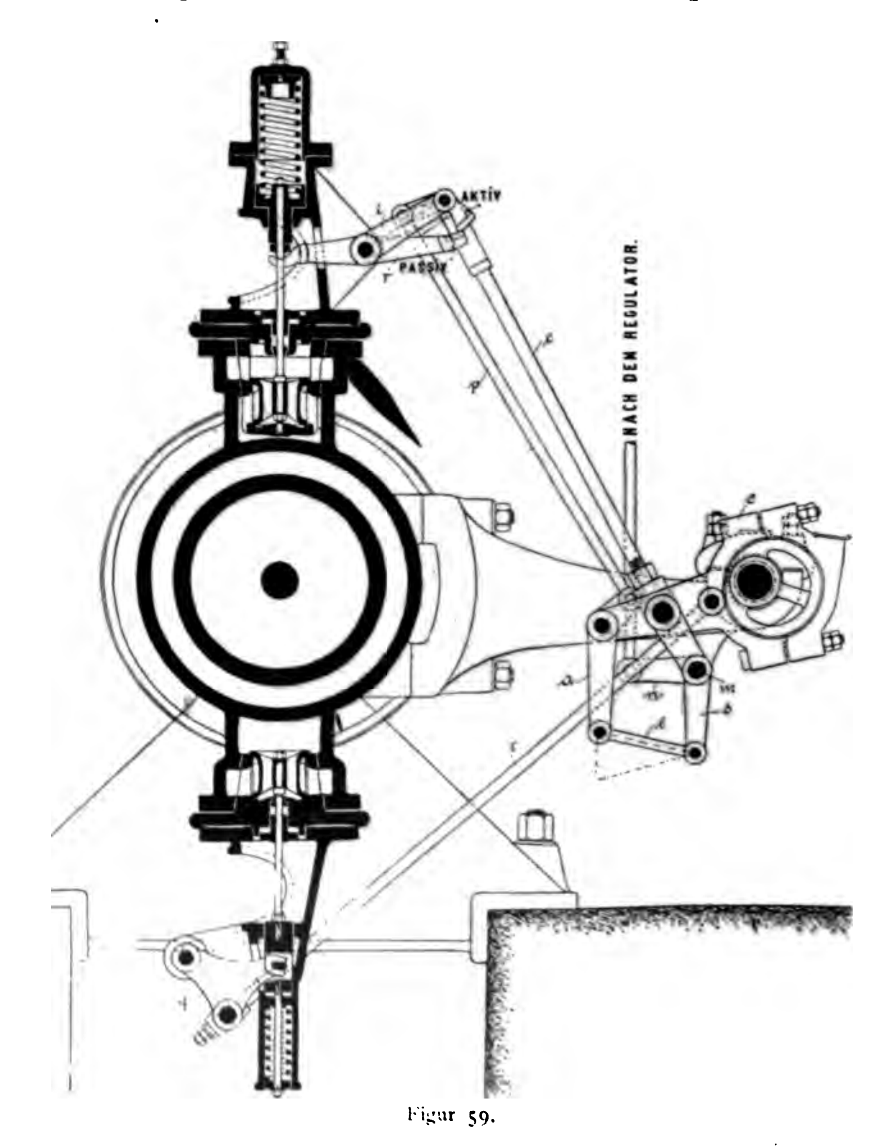
einem auf der Welle *m* aufgekeilten Hebel *d* zusammenhängt. Auf derselben Welle ist ferner ein zweiter Hebel *n* befestigt, welcher durch eine Stange vom



Figur 58.

Regulator gehoben oder gesenkt werden kann. Inmitten der Exzenterstange greift noch eine nach oben geführte Stange *e* an, deren anderes Ende einen Winkelhebel trägt, dessen senkrechter Schenkel den aktiven Mitnehmer bildet und diesem,

sowie zwei um einen Festpunkt frei drehbaren Lenkern *i* eine auf und nieder gehende Bewegung erteilt. Der Endpunkt des wagerechten Schenkels des vorgenannten Winkelhebels ist durch eine Stange *p* mit dem am äußeren Ende der Exzenterstange angreifenden Winkelhebel *a* verbunden, so daß der aktive Mitnehmer eine entsprechende Bewegung ausführt. Hierbei trifft er auf den zwischen den Lenkern liegenden Ventilhebel *r* mit harter Gleitfläche (passiver Mitnehmer)



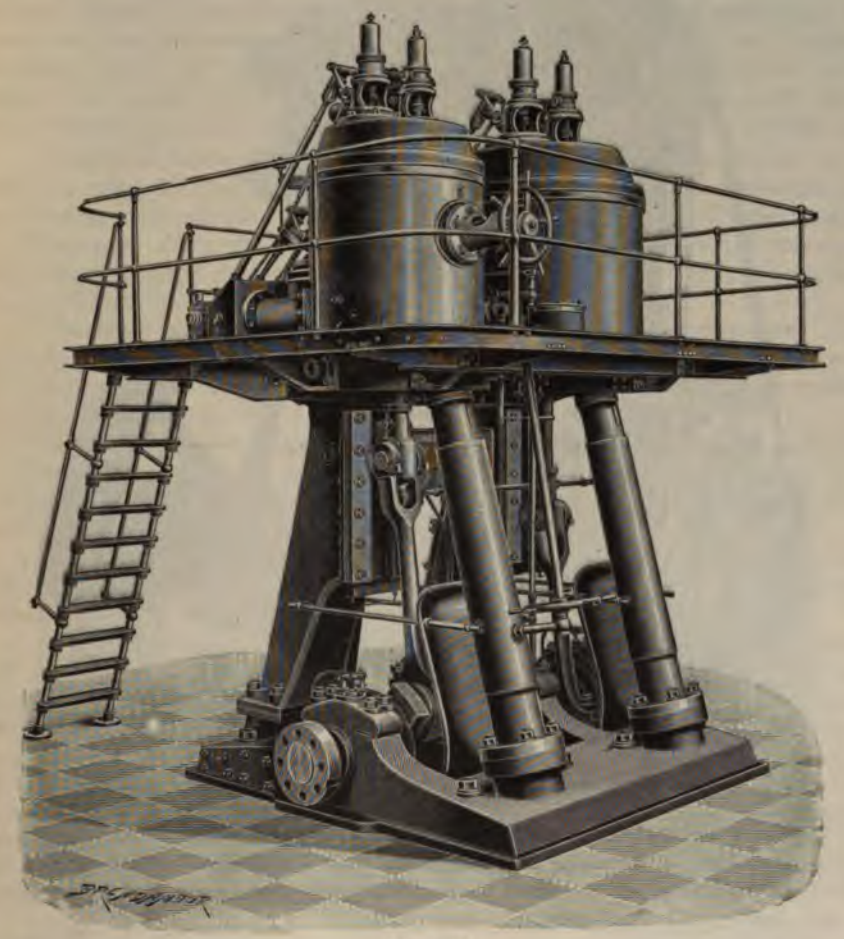

Figur 59.

und drückt denselben nieder, wobei das Einlaßventil gehoben wird, während gleichzeitig eine Verschiebung des aktiven Mitnehmers über den passiven erfolgt, bis wieder die Auslösung eintritt und das Ventil durch eine vordem zusammengedrückte Feder rasch auf seinen Sitz zurückgeführt wird. Durch den Regulator wird eine derartige Verstellung des aktiven Mitnehmers bewirkt, daß derselbe längere oder kürzere Zeit mit dem passiven Mitnehmer in Berührung bleibt, wodurch veränderliche Füllungen erreicht werden. Der Antrieb des Ausström-

ventiles geschieht ebenfalls von der Exzenterstange aus mittels zweier Stangen *t*, die den Winkelhebel *q* betätigen. Die neuere Sulzersteuerung ist namentlich für hohe Tourenzahlen geeignet.

## Die stehenden Dampfmaschinen.

Die stehenden Dampfmaschinen finden ihre hauptsächlichste Anwendung als Schiffsmaschinen und werden hier fast ausnahmslos als Zwei-, meistens Drei-, seltener auch Vierfachverbunddampfmaschinen mit Kondensation ausgeführt. Sie sind für diese Zwecke besonders ihres weit geringeren Raumbedarfes wegen geeignet. Aus letzterem Grunde jedoch werden sie auch vielfach dort mit Vor-



Figur 60.

liebe den liegenden Maschinen vorgezogen, wo auf geringem Raume verhältnismäßig hohe Leistungen erzielt werden sollen. Diese Maschinen werden fast immer als sogenannte Hammermaschinen ausgeführt und sind zwei Konstruktionen dieser Maschinen der vorgenannten Maschinenfabrik Augsburg in Augsburg in den Figuren 60 und 61 abgebildet. Die erstere der beiden ist eine stehende Verbundmaschine mit Ventilsteuerung nach Art der vorbeschriebenen Sulzersteuerung, die letztere eine Verbundmaschine mit Rundschieber-, Hahn- oder Corlißsteuerung

und dahinter liegender, stehender Kondensatorluftpumpe, welche durch einen doppelarmigen Hebel vom Kreuzkopf der Maschine aus angetrieben wird. Häufige Anwendung finden die stehenden Dampfmaschinen auch zum Betriebe von Gebläsemaschinen, in welchem Falle die Kolbenstangen nach oben durchgeführt sind und über den Dampfzylindern die Gebläsezylinder angeordnet werden. Die umgekehrte Anordnung der Gebläsezylinder unterhalb der Dampfzylinder, wie sie namentlich in Amerika zur Ausführung gelangt ist, wird in Deutschland weniger zur Anwendung gebracht. Derartige stehende Gebläsemaschinen werden ausgeführt von der Friedrich-Wilhelmshütte in Mülheim (Ruhr), der Kölnischen Maschinenbauaktiengesellschaft Köln-Bayenthal und anderen.[1] Stehende Maschinen



Figur 61.

nach Art der beiden vorgenannten Maschinen der Augsburger Maschinenfabrik finden außer der Verwendung als Schiffsmaschinen namentlich vielfach Anwendung in Elektrizitätswerken, in welchem Falle die Dynamomaschinen fast immer direkt mit der tiefliegenden Antriebswelle gekuppelt sind.

Ein Hauptnachteil der stehenden Maschinen ist die geringere Übersichtlichkeit und schwierigere Zugänglichkeit der Steuerungsteile und überhaupt aller bewegten Teile der Maschinen.

### B. Die Heißdampfmaschinen.

Einen wichtigen Fortschritt in der Entwickelung der Dampfmaschinentechnik, wohl den wichtigsten seit der Erfindung der Kondensations- und Verbunddampf-

[1] Näheres vergleiche des Verfassers „Gebläse", 2. Aufl. 1903, p. 26 ff.

maschinen, bildet die zu Ende des vorigen Jahrhunderts zuerst zur allgemeinen Verbreitung gelangte Anwendung des Heißdampfes oder auch überhitzten Dampfes zum Betriebe von Dampfmaschinen. Man versteht unter Heißdampf einen solchen Dampf, welcher durch weitere Erwärmung des im Kessel erzeugten gesättigten Wasserdampfes unter gleichbleibenden Druck entsteht. Er hat die Eigenschaften eines Gases und kann einen großen Teil seiner Gesamtwärme nach außen abgeben, ehe er in den flüssigen Zustand übergeht, also kondensiert. Kondensationsverluste in den Leitungen und in der Maschine, die bisher für die Ökonomie der Dampfmaschine von schädlichster Wirkung waren, sowie zerstörende Wasserschläge im Zylinder sind daher völlig ausgeschlossen. Durch die Überhitzung erhält der Dampf ferner ein größeres spezifisches Volumen. Deshalb ist die gleiche Dampfmenge trotz des Wärmeaufwandes für die Überhitzung bedeutend billiger herzustellen. Die Leistungsfähigkeit einer Kesselanlage wird durch die Dampfüberhitzung ganz wesentlich gesteigert, so daß bei Einführung derselben häufig bei größeren Anlagen ein Kessel ganz außer Betrieb gesetzt werden oder trotz Vergrößerung der Betriebskraft die Neuanlage eines Kessels nebst Umbau des Kesselbaues und des Schornsteins ganz erspart werden kann.

Außerdem besitzt der Heißdampf eine geringere spezifische Dichte als der gesättigte nasse Dampf, ist daher leichtflüssiger als dieser. Seine Bewegung kann also leichter und schneller erfolgen, unter Verminderung der Reibungsverluste in den Leitungen. Man erhält hierdurch kleinere und somit billigere Rohrleitungen und gelangt folgerichtig auch zur Anwendung höherer Kolbengeschwindigkeiten, also zu äußerst vorteilhaften Maschinen.

Trotzdem diese vorzüglichen Eigenschaften des Heißdampfes seit langer Zeit bekannt sind, hat es doch vieler Jahre bedurft, bis seine Anwendung und die Erkenntnis seines hohen Wertes für den praktischen Betrieb die verdiente allseitige Anerkennung fand.

Heute weiß jeder technisch Gebildete und vor allem jeder Fachmann, daß die Überhitzung des Arbeitsdampfes von ganz hervorragendem Vorteil für jeden Dampfmaschinenbetrieb ist. Was vor wenigen Jahren noch vielfach bestritten wurde, ist damit zum Gemeingut der ganzen technischen Welt geworden, und auf allen Gebieten des Dampfbetriebes ist deutlich zu erkennen, wie der ökonomische und verbessernde Einfluß der Überhitzung immer mehr zur Geltung kommt.

Dieser Erfolg ist nicht zum kleinsten Teile dem zielbewußten Vorgehen und erfolgreichen Schaffen des Ingenieurs WILHELM SCHMIDT zu verdanken. Seine bahnbrechenden Arbeiten und wertvollen Erfindungen haben vor nunmehr vierzehn Jahren die erste brauchbare Heißdampfmaschine für hoch überhitzten Dampf geschaffen, und durch praktische Versuche hat er zuerst den Beweis erbracht, daß die Vorzüge des Heißdampfes ganz besonders bei höheren Überhitzungsgraden zur Geltung kommen und hier eine ganz auffallende Abnahme des Dampfverbrauches verursachen.

Über die Temperatur-, Druck- und Wärmeverhältnisse des Heißdampfes gilt im allgemeinen folgendes.[1]

Dem im Dampfkessel erzeugten gesättigten Wasserdampf entspricht bei einer bestimmten Spannung eine bestimmte Temperatur. So entspricht z. B. gesättigtem Dampf von 8 Atm. Überdruck eine Temperatur von 174° C, solchem von 10 Atm. eine Temperatur von 183° C. Solchem Dampf kann man keine Wärme entziehen, ohne daß ein Teil desselben kondensiert.

Führt man aber diesem gesättigten Dampf Wärme zu, indem man ihn durch einen von Heizgasen umspülten sogenannten Überhitzer leitet, so wird der

[1] Nach einer interessanten und recht lehrreichen Zusammenstellung im Kataloge der Firma DINGLERsche Maschinenfabrik, Akt.-Ges., Zweibrücken (Pfalz).

Dampf überhitzt. Überhitzter Dampf ist aber ein Gas, dem man bis zur Sättigungstemperatur Wärme entziehen kann, ohne daß ein Teil davon in flüssigen Zustand übergeht. Während also bei gesättigtem Dampf ein Teil desselben durch Abkühlung in der Dampfleitung, im Schieberkasten und im Dampfzylinder kondensiert, ist es bei überhitztem Dampf möglich, durch Abgabe eines Teiles der Überhitzung dieser unvermeidlichen Dampfkondensation zu begegnen, d. h. den Dampf nicht nur völlig trocken, also ohne Kondensationsverluste, sondern noch mit einer bestimmten Überhitzung vor den Kolben zu bringen.

Bedenkt man nun, daß kein Dampfkessel gesättigten Dampf erzeugt, sondern zum mindesten feuchten, meistens sogar nassen Dampf abgibt, so ist es einleuchtend, daß durch Anwendung von Überhitzungsapparaten, in welchen der Dampf erst getrocknet und dann überhitzt wird, sehr erhebliche Vorteile erzielt werden können. Der überhitzte Dampf bietet aber durch seine Volumenvermehrung einen weiteren sehr erheblichen Vorteil. Verhindert man nämlich bei der Überhitzung des Dampfes eine Steigerung der Dampfspannung, so wächst das Dampfvolumen; verhindert man dagegen die Volumenvermehrung, so steigert sich seine Spannung. Schaltet man die Überhitzer in die Dampfleitung zwischen Kessel und Maschine, so steht die Dampfspannung stets unter Kontrolle der Sicherheitsventile am Kessel, d. h. der Dampfdruck kann nicht steigen, folglich wächst durch Überhitzung das Dampfvolumen und zwar z. B. bei gesättigtem Dampf von 5 Atm. Überdruck, und 158° C Sättigungstemperatur:

um 10 % bei einer Überhitzung um 42, also auf: 158 + 42 = 200 Gesamttemperatur
„ 38 % „ „ „ „ 142, „ „ : 158 + 142 = 300 „
„ 57 % „ „ „ „ 242, „ „ : 158 + 242 = 400 „

Je höher also die Überhitzung bei einer bestimmten Dampfspannung ist, desto größer ist auch die Volumenvermehrung. Allgemein ergibt sich bei verschiedenen Dampfspannungen eine Volumenvermehrung von:

| Atm. Überdruck | Volumen, wenn gesättigt | Volumen, wenn überhitzt, auf eine Endtemperatur von 200 | 300 | 400° C |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 1 | 1,1 | 1,33 | 1,56 |
| 8 | 1 | 1,06 | 1,29 | 1,52 |
| 12 | 1 | 1,02 | 1,24 | 1,46 |

Würde man dagegen den Dampf in der Leitung zwischen Hoch- und Niederdruckzylinder einer Verbundmaschine — also den Receiverdampf — überhitzen, so würde, da das mittlere Receivervolumen konstant bleibt, sich in diesem Falle durch Überhitzung die Dampfspannung steigern und zwar, wieder gesättigten Dampf von 5 Atm. Überdruck vorausgesetzt:

Von 5 auf 5,6 Atm. Überdruck b. einer Überhitz. um 42° C, also auf: 200° Endtemperatur
„ 5 „ 6,98 „ „ „ „ „ „ 142° „ „ „ 300° „
„ 5 „ 8,42 „ „ „ „ „ „ 242° „ „ „ 400° „

Die relative Volumenvermehrung verringert sich indessen bei höherer Dampfspannung; sie beträgt z. B. bei einer Überhitzung auf 300 Grad und einem ursprünglichen Dampfvolumen = 1

bei Dampf von 5 Atm. Überdruck 1,33
„ „ „ 8 „ „ 1,29
„ „ „ 12 „ „ 1,24

Aus diesen Zahlen geht nun zunächst hervor, daß die Volumenvermehrung eines bestimmten Dampfquantums allgemein mit der Höhe der Überhitzung

wächst, daß aber diese Eigenschaft am stärksten bei schwachen Dampfspannungen hervortritt. Bringt also die durch Überhitzung hervorgerufene Volumvergrößerung des Dampfes ökonomische Vorteile, so werden sich diese am stärksten — zunächst bei hoher Überhitzung — und dann bei alten, mit schwachem Dampfdruck arbeitenden Anlagen zeigen; selbstredend vorausgesetzt, daß die Maschinen zum Arbeiten mit hochüberhitztem Dampf geeignet sind. Die Praxis bestätigt die Theorie, denn wir entnehmen in folgender Tabelle den Resultaten einer Versuchsreihe, genommen durch Herrn W. RIPPER, Professor of Engineering in Sheffield mit einer von uns gebauten 16 pferdigen Heißdampfmaschine, daß bei konstanter Belastung und wechselnder Überhitzung die Maschine pro PS effektiv 18,2—8,2 kg Dampf gebrauchte.

| Dampfdruck in Atm.-Überdr. | 12[1] | 12 | 12 | 12 |
|---|---|---|---|---|
| Temperatur des Dampfes | 190° | 238° | 311° | 371° C |
| Leistung in PS eff. | 18,9 | 19,14 | 18,50 | 18,66 |
| Dampfverbrauch pro Stunde u. PS eff. in kg | 18,2 | 16,0 | 9,7 | 8,2 |

Zum Überhitzen des Dampfes wird aber Wärme verbraucht und es fragt sich daher, ob dieser Wärmeaufwand so gering ist, bezw. ob diese Wärme so billig beschafft werden kann, daß man vorteilhaft überhitzt. Man könnte ja sonst, namentlich bei direkt gefeuerten Überhitzern, so viel Brennmaterial benötigen, daß von einem Vorteil durch Überhitzen keine Rede sein kann.

Kann man z. B. bei 5 Atm. Überdruck 1 cbm auf 300° C überhitzten Dampf mit weniger Wärmeeinheiten erzeugen, als 1 cbm gesättigten Dampf, so ist die Überhitzung unbedingt vorteilhaft, denn die anderen Vorteile des überhitzten Dampfes, die sich der Rechnung entziehen — Beseitigung der Kondensverluste in Leitungen, Schieberkasten und Zylinder, Verluste, die in der Regel viel bedeutender sind, als gewöhnlich angenommen wird — erhöhen dann nur den durch Volumenvermehrung bereits erzielten Gewinn.

Nun werden gebraucht:

Zur Erzeugung eines kg gesättigten Dampfes 606,5 + 0,305 $t$ W. E.
„ Überhitzung „ „ „ „ um 1° C 0,48 W. E.

wobei $t$ = die einem bestimmtem Dampfdruck entsprechende Dampftemperatur bedeutet.

Es benötigt also zu seiner Erzeugung:

1 kg gesätt. Dampf von 5 Atm. Überdruck 606,5 + 0,305 · 158 = 654,7 W. E.
8 „ „ 606,5 + 0,305 · 174 = 659,7 „
12 „ „ 606,5 + 0,305 · 190 = 664,6 „

oder 1 cbm gesättigter Dampf:

von 5 Atm. Überdruck, da 1 cbm 3,132 kg wiegt: 654,7 · 3,132 = 2040 W. E.
„ 8 „ „ „ 1 „ 4,983 „ „ 659,7 · 4,983 = 3287 „
„ 12 „ „ „ 1 „ 6,472 „ „ 664,6 · 6,472 = 4300 „

Soll nun gesättigter Dampf von z. B. 5 Atm. Überdruck auf 300° C überhitzt werden, so müßten ihm

(300—158) · 0,48 = 142 · 0,48 = 68,1 W.E. pro 1 kg oder 68,1 · 3,132 = 213 W.E.

pro 1 cbm zugeführt werden.

Werden demnach 1 cbm gesättigten Dampfes von 5 Atm. 213 W.E. zugeführt, so verwandelt er sich in überhitzten Dampf von 300°, dehnt sich aber

[1] Versuch mit gesättigtem Dampf ohne Überhitzung.

dabei, wie wir früher sahen, auf 1,33 cbm aus. Zu seiner Erzeugung beansprucht also 1 cbm auf 300° überhitzten Dampfes von 5 Atm. bloß $\frac{2040 + 213}{133} = 1693$ W.E., während 1 cbm gesättigten Dampfes von gleichem Drucke 2040 W.E. verlangt.

So erfordert 1 cbm Dampf je nach Spannung und Überhitzung zu seiner Erzeugung folgende Wärmeeinheiten:

| Atm.-Überdruck | wenn gesättigt | wenn überhitzt auf 200° | 300° | 400° C |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 2040 | 1912 | 1693 | 1530 |
| 8 | 3026 | 2908 | 2560 | 2317 |
| 12 | 4300 | 4243 | 3743 | 3392 |

Verlangt also ein bestimmtes Volumen gesättigten Dampfes von z. B. 5 Atm. zu seiner Erzeugung 100 W.E., so beansprucht das gleiche Volumen auf 300° überhitzt nur 83 W.E., also 17 % weniger.

Für verschiedene Spannungen und Überhitzungen ergibt sich folgender Wärmebedarf:

| Atm.-Überdruck | Zur Erzeugung sind erforderlich an Wärmeeinheiten | | | |
|---|---|---|---|---|
| | wenn gesättigt | wenn überhitzt auf 200° | 300° | 400° |
| 5 | 100 | 94 | 83 | 74 |
| 8 | 100 | 96,1 | 85 | 77 |
| 12 | 100 | 97,7 | 87 | 79 |

Die Tabelle lehrt zunächst, daß allgemein ein bestimmtes Volumen überhitzten Dampfes mit weniger Wärmeeinheiten als das gleiche Volumen gesättigten Dampfes erzeugt werden kann, ferner, daß der Unterschied an aufzuwendenden Wärmeeinheiten bei schwacher Dampfspannung und hoher Überhitzung am größten wird.

Greift man nochmals auf das Beispiel des auf 300° überhitzten Dampfes von 5 Atm. zurück, so lehrte die Rechnung, daß zur Erzeugung von 1 kg gesättigten Dampfes $606,5 + 0,305 \cdot 158 = 654,2$ W.E. erforderlich, daß aber zur Überhitzung dieses Dampfes um 142°, also auf 300°, bloß weitere $0,48 \cdot 142 = 68$ W.E. nötig sind. Erfordert also die Überhitzung 1 kg Dampfes von 5 Atm. Überdruck bis 300° einen Mehraufwand an Wärme = 10,6 %, so bringt sie dafür eine Volumenvermehrung von 33 %, wodurch pro 1 cbm eine Ersparnis an Erzeugungswärme, d. h. an Kohlen von 17 % bedingt ist. (In der Praxis wird die Dampfersparnis bei Maschinenbetrieb wegen der Verhütung der Kondensationsverluste häufig erheblich größer.)

In jeder Dampfmaschine füllt bei jedem Kolbenwechsel ein gewisses Volumen Dampf bestimmter Spannung die Zylinder. Je höher also bei gleichbleibender Spannung die Volumenvermehrung bei geringerem Wärmeaufwand gesteigert werden kann, desto billiger wird die Maschine arbeiten, desto weniger Kohlen werden verbraucht. Sollte also beim Dampfmaschinenbetrieb durch den Einbau von Überhitzern bei bestehenden Kesselanlagen bezw. durch Aufstellung von direkt gefeuerten Überhitzern eine Brennmaterialersparnis nicht herbeigeführt werden — wie das ab und zu vorkommen mag — so liegt das an einem un-

richtigen Einbau der Überhitzer bezw. schlechter Ausnützung des Brennmaterials in direkt gefeuerten Überhitzern.

Wird der Dampf dagegen nur zum Heizen, Kochen oder Trocknen benützt, so findet also nicht sein Volumen, sondern nur seine Wärme nutzbringende Verwendung, und es ist klar, daß, sofern nicht durch die Überhitzung Kondensationsverluste in langen Leitungen oder dergl. hintan gehalten werden, durch überhitzten Dampf theoretisch keine erheblichen Vorteile zu erzielen sind, denn die Überhitzung des 5 Atm.-Dampfes von 158$^0$ auf 300$^0$ C verlangt ein Mehr von 68 W.E. und die Erzeugung dieser 68 W. E. verlangt nur dann kein Mehr an Kohle, wenn diese Wärme ohne weiteres den Kesselgasen entzogen werden kann. Man muß sich indessen stets vergegenwärtigen, daß gesättigter Dampf, wenn er dem Überhitzer zugeführt wird, erst getrocknet und dann überhitzt wird. Ist der gesättigte Dampf naß, so bedarf es zur Trocknung manchmal sehr bedeutender Überhitzer-Heizflächen. Es ist ein Fall bekannt, bei welchem an einem Überhitzer von 65 qm, der im zweiten Zuge eines Wasserröhrenkessels von 332 qm eingebaut wurde, eine Überhitzung nicht gemessen werden konnte. Der Kessel wurde stark angespannt und lieferte so nassen Dampf, daß die 65 qm des Überhitzers noch nicht einmal zur Trocknung des Dampfes ausreichten. Allein der Überhitzer erwies sich selbstverständlich doch als sehr vorteilhaft, denn das mitgenommene Wasser, welches er nachverdampfte, wäre sonst als heißes Kondenswasser in den Kondenswasserableitern und in den Ablaßhähnen der Dampfzylinder nutzlos verloren gegangen.

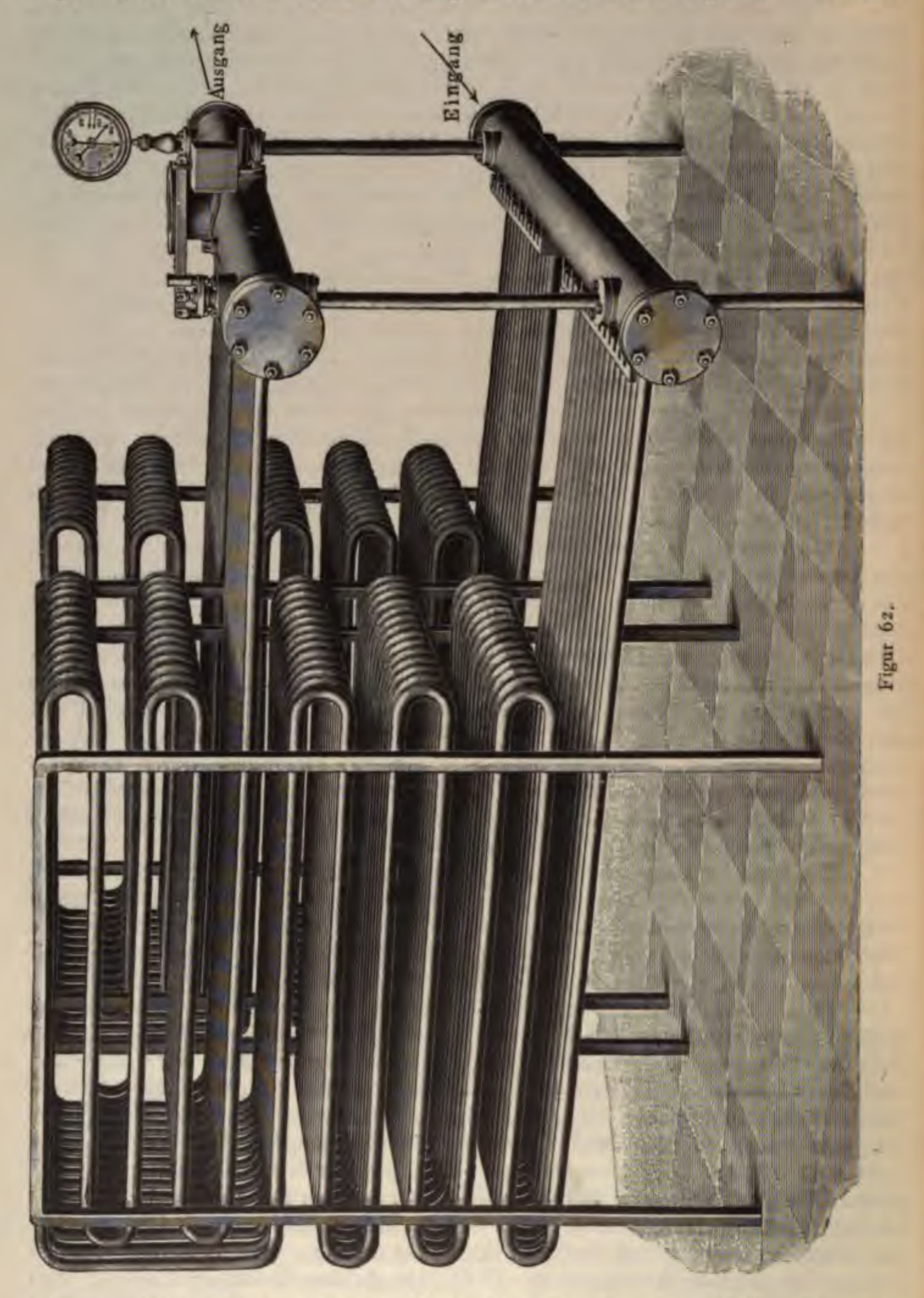
Ein weiterer indirekter Vorteil der Anwendung von überhitztem Dampf, der besonders bei größeren Anlagen von Bedeutung wird, ist die Verminderung der Kesselzahl. Gebraucht die Maschine 20 % weniger Dampf, so kann selbstredend auch die Kesselheizfläche 20 % kleiner gewählt werden. Die Kessel können auch sehr erheblich stärker beansprucht werden, weil die nachteiligen Folgen des nassen Dampfes oder des vom Dampf mitgerissenen Wassers, welche bei starker Beanspruchung des Kessels zunehmen, keinen störenden Einfluß auf den Betrieb mit Überhitzern ausübt. Dieser Punkt ist bei Neuanlagen von besonderer Wichtigkeit, weil sehr oft die Kosten der Überhitzer durch Ersparnis an Kesselheizfläche ganz oder zum größten Teil gedeckt werden, besonders da, wo die Anlage neuer Kessel neue Gebäude und größere Schornsteine erfordern und, was öfters der Fall ist, der Platz hierzu nicht vorhanden ist.

Die Dampfleitungen können mit geringerem Durchmesser ausgeführt werden, was als ein weiterer kleiner Vorteil zu betrachten ist. Da überhitzter Dampf leicht einen nennenswerten Teil seiner Temperatur verliert, tut man gut, die Dampfleitungen nicht größer zu wählen, als durchaus nötig ist. Dampfgeschwindigkeiten von 30 m in den Leitungen sind durchaus zulässig.

Eine Überhitzung von 250$^0$ C, abgelesen am Überhitzer, vertragen die meisten Dampfmaschinen ohne weiteres. Für höher überhitzten Dampf müssen Zylinder, Steuerung und Stopfbüchsen besonders konstruiert sein. Zur Schmierung der Dampfzylinder und Stopfbüchsen muß ein gutes Mineralöl mit nicht zu tiefem Einflammungspunkt verwendet werden; im übrigen geschieht die Schmierung am besten in üblicher Weise mittels Schmierpumpen. Der Verbrauch an Zylinderöl ist bei überhitztem Dampf eher geringer als bei gesättigtem. Bei hoher Überhitzung müssen alle Leitungen einschließlich Flanschen sehr sorgfältig mit unbrennbarer Isoliermasse — am besten mit Kieselgur — isoliert werden. Der Temperaturverlust bei hoher Überhitzung beträgt, gute Isolierung vorausgesetzt, bei kleinen Leitungen ca. 1$^0$ C, bei großen Leitungen ca. $^1/_2$$^0$ pro laufenden Meter.

Bezüglich der Ausführung der Überhitzung kann man zwei Arten unterscheiden, Überhitzer mit indirekter Feuerung und Überhitzer mit direkter oder eigener Feuerung.

Der indirekt gefeuerte Überhitzer wird in die Dampfkesselummauerung eingebaut, er wird also von den Feuergasen des Kessels mit geheizt. Die An-



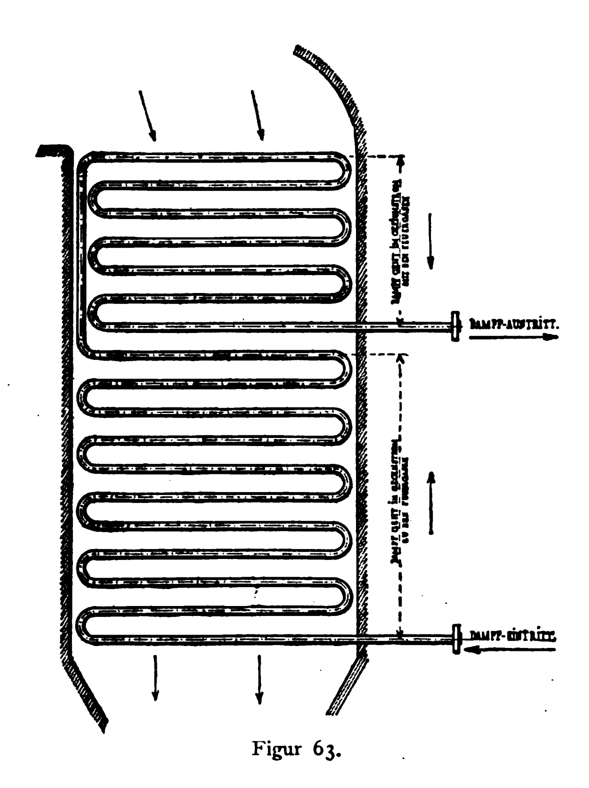

Figur 62.

ordnung erfolgt meistens unmittelbar hinter dem ersten Feuerzug, doch am besten so, daß der Überhitzer auch aus dem Strome der Heizgase ausgeschaltet werden kann.

Der Einbau eines solchen Überhitzers läßt sich auch bei vorhandenen Kesseln fast immer in sehr einfacher Weise und ohne große Störung ausführen.

Der **direkt gefeuerte Überhitzer** kommt dort in Frage, wo die indirekte Feuerung durch die Kesselheizgase nicht durchführbar ist, oder dann, wenn der gesamte Dampf einer größeren Kesselanlage in einem einzigen Überhitzer überhitzt werden soll. Hier spielen Anordnung, Material und Konstruktion eine besonders wichtige Rolle, weil die Überhitzerrohre direkt der ersten Hitze des Feuers ausgesetzt sind.

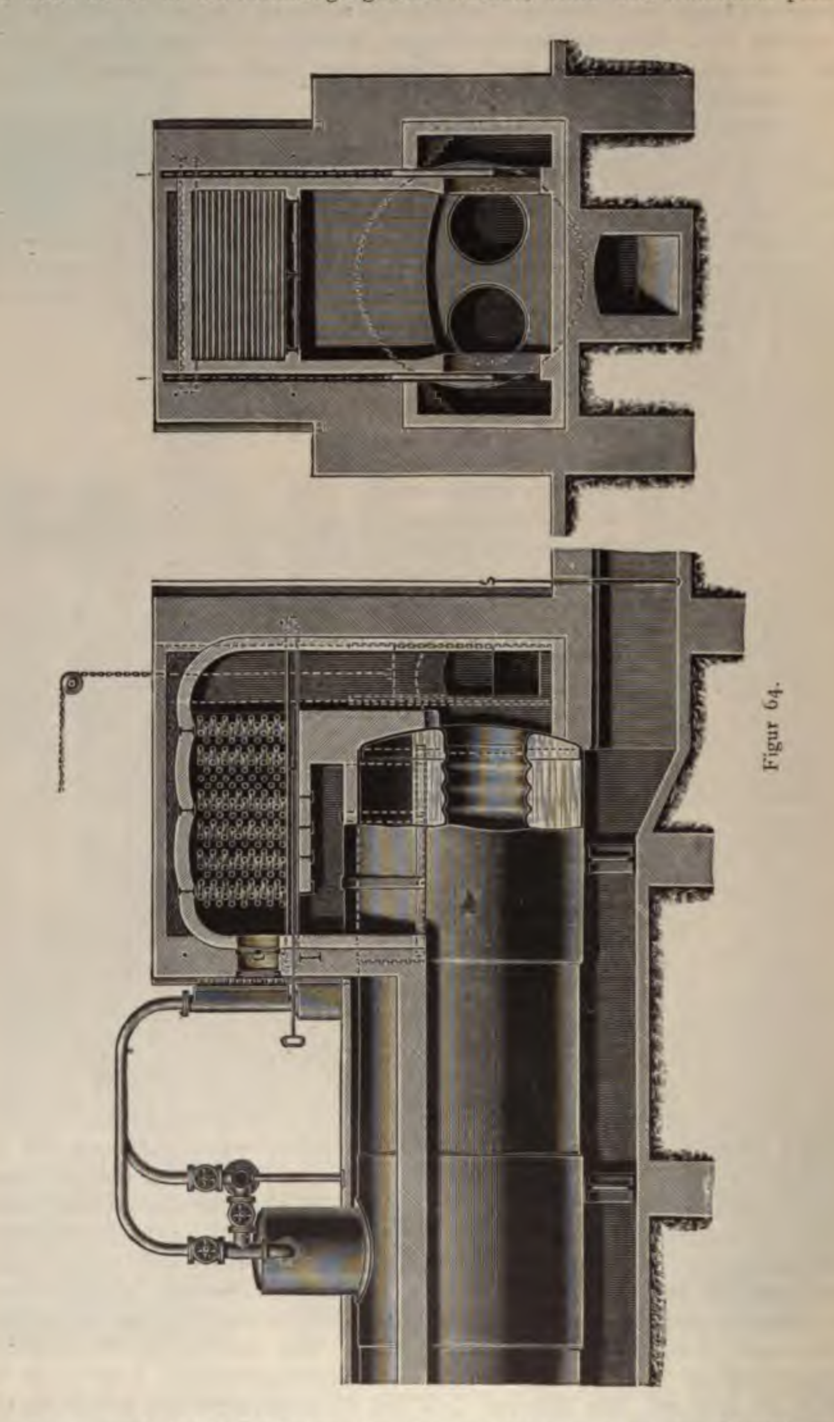
Die Ausführung eines Flachschlangenrohrüberhitzers, Patent WILHELM SCHMIDT, ist in Figur 62 dargestellt, während aus Figur 63 die Wirkungsweise desselben zu ersehen ist. Derselbe arbeitet nach dem Gleich- und Gegenstromprinzip und vereinigt daher die Vorzüge beider Systeme, nämlich die lange Lebensdauer des Gleichstromüberhitzers und die bessere Wärmeausnutzung der Feuergase beim Gegenstromüberhitzer. Der gesättigte Dampf tritt an jener Stelle in den Überhitzer ein, welche von dem aus dem Überhitzerraume austretenden Heizgasen




Figur 63.

bestrichen wird, strömt hierauf zunächst den Heizgasen entgegen, bis eine Trocknung bezw. geringe Überhitzung erreicht ist und wird sodann sofort der heißesten Zone im Überhitzerraume, nämlich dem Eintritt der Heizgase an diesen an der obersten Stelle zugeführt. Von hier an erfährt der Dampf eine starke Überhitzung und vollendet seine Wärmeaufnahme, während er, im Gleichstrome mit den Heizgasen, der Austrittsstelle zugeführt wird. Hierdurch wird erreicht, daß die Heizgase im Gegenstromteile sehr vorteilhaft ausgenutzt, aber auch die ersten, den höchsten Temperaturen ausgesetzten Rohrschlangen dauernd gekühlt, also vor dem Durchbrennen geschützt werden. Die Ausführung des Einbaues des SCHMIDTschen Überhitzers in einem Zweiflammenrohrkessel zeigt Figur 64. Derselbe ist hier auf den hinteren Teil des Kesselmauerwerkes aufgebaut und kann von den gesamten, aus den Flammrohren heraustretenden Feuergasen bestrichen werden, ehe dieselben in die seitlichen zweiten Züge gelangen. Durch

entsprechende Einstellung der beiden seitlichen Schieber kann ein Teil der Feuergase auch direkt in die Seitenzüge geleitet werden, ohne den Überhitzer passieren



Figur 64.

zu müssen, und durch Schließen des oberen Schiebers kann der Überhitzer ganz aus dem Strome der Heizgase ausgeschaltet werden.

Die Regulierung der Temperatur erfolgt demnach allein durch die beiden seitlichen Schieber, welche ausbalanciert sind und gemeinsam vom Heizerstand aus bedient werden können.

Diese Anordnung des Überhitzers erfordert keine Verlängerung des Kesselmauerwerkes und läßt die hinteren Reinigungstüren des Kessels vollkommen frei.

Selbstverständlich ist für jeden besonderen Kessel eine besondere Art des Einbaues gewählt und würde es hier zu weit führen, auf sämtliche Ausführungen dieser Art näher einzugehen.[1]

## C. Die Dampfturbinen.

Während die Kolbendampfmaschine fast während des ganzen vorigen Jahrhunderts die einzige Wärmekraftmaschine war, welche zur Erzeugung motorischer Kraft ausgedehnte Anwendung gefunden hat, und ihr die ungeheuere Entwickelung, welche die Industrie und das Verkehrswesen im vergangenen Jahrhundert gewonnen haben, vor allem zuzuschreiben ist, erwuchsen ihr nahezu gegen Ende des Jahrhunderts zwei Konkurrenten, welche gegenwärtig ihren Platz neben derselben vollkommen behaupten, die Gasmaschine, speziell in ihrer Ausführung als Großgasmaschine und die Dampfturbine.

Als die beiden hauptsächlichsten bahnbrechenden Konstrukteure und Erfinder auf dem hier zunächst zu behandelnden Gebiete der Dampfturbinen sind der Schwede DE LAVAL und der Engländer PARSONS zu nennen, welche auch als die Repräsentanten der beiden verschiedenen Hauptsysteme der Dampfturbinen ganz allgemein gelten können. In neuerer Zeit haben sich den Turbinen dieser Erfinder die Dampfturbinen von RATEAU, CURTIS, RIEDLER-STUMPF, ZOELLY und Anderen an die Seite gestellt. Der wesentliche Unterschied aller Dampfturbinen gegenüber den Kolbendampfmaschinen liegt darin, daß bei ersteren durch strömende Wasserdämpfe Schaufelräder in rasche Umdrehung versetzt werden und die hierbei geleistete mechanische Arbeit entweder direkt von der Turbinenwelle oder durch Zahnradvorgelege und Zwischenwellen abgeleitet wird.

Bezüglich der Wirkungsweise des Dampfes in diesen Turbinen kann man im wesentlichen zwei Hauptunterscheidungen treffen:

1. Die Aktionsturbinen und
2. die Reaktionsturbinen.

Bei der ersteren Wirkungsweise wird die lebendige Kraft des in einer konischen Düse expandierenden Dampfes ausgenutzt. Bei der anderen befindet sich der gepreßte Dampf in einem drehbaren Rotationskörper und strömt aus diesem durch tangentiale Öffnungen aus, wobei der Rotationskörper durch den Rückstoß in Umdrehung versetzt wird. Rein äußerlich betrachtet, unterscheiden sich beide Turbinensysteme durch die verschieden großen Umfangsgeschwindigkeiten und Umdrehungszahlen, und war der Grund für die Erfindung und Ausbildung des zweiten Systems in der außerordentlich hohen Tourenzahl des ersten Systems gegeben.

Die Geschwindigkeit, welche der ausströmende Dampf annimmt, ist abhängig von dem Drucke, unter welchem er ausströmt bezw. von der Druckdifferenz, die im Dampfraume vor der Expansion und nach der Expansion herrscht. Um daher die Umfangsgeschwindigkeit und Umdrehungszahl der Turbine zu verringern, beschritt PARSONS den Weg, mehrere Turbinen hintereinander zu setzen und in

[1] Näheres siehe Katalog der Firma Ascherslebener Maschinenbauaktiengesellschaft, vorm. W. SCHMIDT & Co., Aschersleben, Nr. 202, Überhitzer und Economiser.

ersten Turbine nur einen Teil des Druckgefälles auszunutzen, in einer zweiten, ten usw. je einen weiteren Teil desselben. Die so erhaltene Turbine wird er auch als Druckstufenturbine bezeichnet.[1]

## 1. Die Dampfturbine von DE LAVAL.

In Figur 65 ist die perspektivische Ansicht eines Laufrades dieser Turbine eben, aus welcher auch die Form der Düse zu ersehen ist. Zwei, vier oder rere der letzteren sind an der Seitenfläche des äußeren Randes des Turbinenes angeordnet und tritt der Dampfstrahl an der einen Seite der mondsichelnig gekrümmten Schaufel in das Rad ein, an der anderen Seite aus, wie es

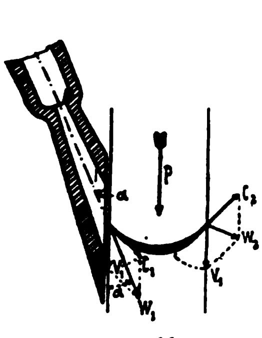


Figur 65.

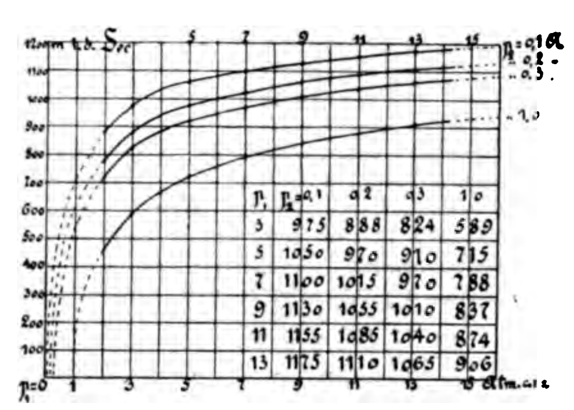
Figur 66 ohne weiteres verständlich ist. Bei der Expansion in der Düse l der Druck des Dampfes in Geschwindigkeit umgesetzt und sind die Druck- Geschwindigkeitsverhältnisse aus dem Diagramm und der Tabelle, Figur 67, einen Gegendruck von 0,1 bis zu einer Atmosphäre zu ersehen. Die größte in Tabelle enthaltene Geschwindigkeit beträgt z. B. bei einem Druck von 13 Atm.

[1] Ausführlicheres siehe in dem Vortrag von W. BOVERI, Baden (Schweiz), über die pfturbinen und ihre Anwendung, mit besonderer Berücksichtigung der Parsonsturbine, gem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 23. April 1904 üsseldorf in „Stahl und Eisen", 1904, Nr. 13, dem die nachstehenden Mitteilungen teile entnommen sind.

**und einem Gegendruck von $^1/_{10}$ Atm. 1175 m in der Sekunde.** Das Diagramm zeigt deutlich den Einfluß der Geschwindigkeitszunahme bei Abnahme des Gegen-

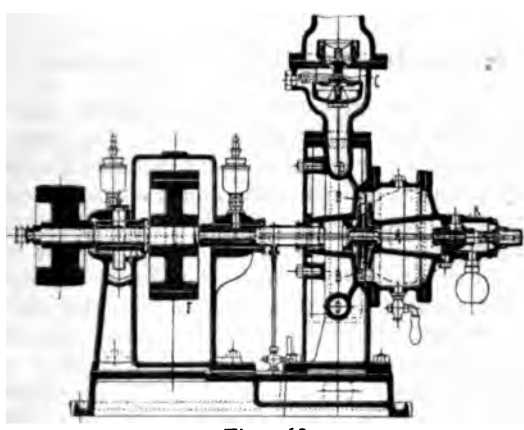



Figur 66.

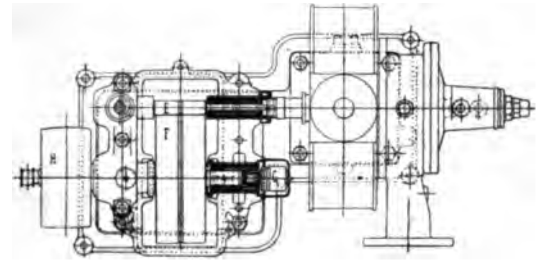



Figur 67.

**druckes,** indem bei einer Kondensatorspannung von $^1/_{10}$ Atm. die Geschwindigkeit immer um etwa 40—50 % größer ist, als ohne Anwendung der



Figur 68.



Figur 69.

**Kondensation.** Die Folge dieser außerordentlich großen Geschwindigkeit war bei den DE LAVALschen Turbinen die außerordentlich hohen Tourenzahlen der Turbinenwellen, so betragen dieselben z. B. für eine Turbine

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| von | 5 | PS | 30000 | in | der | Minute | oder | 500 | in der | Sekunde |
| „ | 10, 15 | „ | 24000 | „ | „ | „ | „ | 400 | „ „ | „ |
| „ | 20, 30 | „ | 2000 | „ | „ | „ | „ | 333 | „ „ | „ |
| „ | 50 | „ | 15000 | „ | „ | „ | „ | 250 | „ „ | „ |
| „ | 100 | „ | 17000 | „ | „ | „ | „ | 283 | „ „ | „ |

Für die Übertragung so außerordentlich hoher Tourenzahlen wandte DE LAVAL außerordentlich dünne elastische Turbinenwellen an, deren Eigentümlichkeit darin bestand, daß sich dieselben nach Erreichung einer gewissen Tourenzahl selbsttätig in ihre und des Schaufelrades Schwerpunktsachse einstellen und um dieselbe rotieren. Die Folge davon ist, daß die Durchmesser der Wellen außerordentlich klein sein können. Dieselben betragen z. B. bei einer Turbine

von 15 PS an der dünnsten Stelle 7,5 mm, im übrigen 9 mm
„ 100 „ „ „ „ „ 25 „ „ „ 30 „ [1]

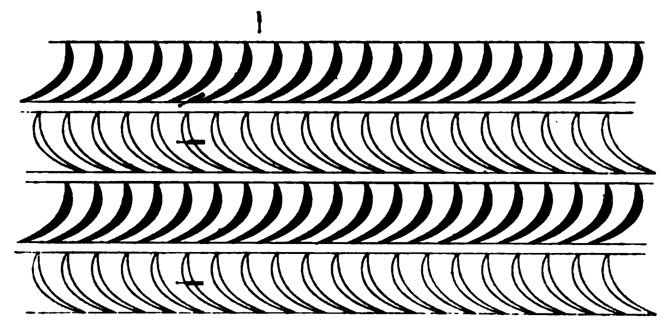
Die gesamte Anordnung der DE LAVALschen Dampfturbinen nebst dem Übertragungsmechanismus der Zahnräder ist aus den Figuren 68 und 69 zu ersehen, in welchen *A* die Stahlwelle, *B* das Turbinenrad, *C* ein vom Regulator beeinflußtes Regulierventil, *D* den ringförmigen zu den Düsen führenden Dampfkanal, *E* und *F* zwei Stirnräder im Verhältnis 1 zu 10 und *H* die Riemenscheibe zur Abführung der Arbeitsleistung bezeichnet.[2]

## 2. Die Dampfturbine von PARSONS.

Dieselbe besteht aus einer großen Reihe von Turbinen bezw. von aufeinander folgend angeordneten Leit- und Laufschaufelkränzen. Der erste Leitschaufelkranz dient dazu, um den Dampf unter entsprechender partieller Expansion eine gewisse Geschwindigkeit annehmen zu lassen und ihm gleichzeitig eine entsprechende Strömungsrichtung zu geben, mit der er auf den ersten Laufkranz trifft. Indem der Dampf seine Energie an diesen Laufkranz abgibt, verliert er gleichzeitig den größten Teil seiner Geschwindigkeit. Auch das Laufrad zeigt aber, wie das Leitrad, einen sich verengenden Schaufelquerschnitt, so daß der Dampf im Laufrade selbst seine Expansion fortsetzt und das Laufrad deshalb gleichzeitig als Reaktionsrad wie als Aktionsrad arbeitet. Der Dampf wird das Laufrad mit einer gewissen Geschwindigkeit verlassen, und für diese Geschwindigkeit dient der nächste Leitapparat als Umkehrschaufel. Gleichzeitig aber wird sich im nächsten Leitrade die Expansion fortsetzen. Der Dampf wird also eine weitere Beschleunigung erfahren und mit der hieraus resultierenden Geschwindigkeit auf den nächsten Laufapparat treffen. In dieser Weise erneuert sich das Spiel immer von neuem bis zur gänzlichen Expansion des Dampfes. Es ergibt sich also hieraus, daß PARSONS in seiner Turbine nicht nur das Aktions- und Reaktionsprinzip, sondern auch Geschwindigkeits- und Druckstufen in einem einzigen Organ vereinigt. Nebenstehende Figur 70 gibt ein Schema der Leit- und Laufschaufeln der Parsonsturbine, und zwar stellen die schwarzen Schaufeln die Leitkränze, die weißen die Laufkränze dar. Die Anzahl dieser Kränze beträgt etwa 60—70 in einer Maschine. Durch die Anwendung einer so großen Anzahl erreicht PARSONS, daß die Dampfgeschwindigkeiten in seiner Turbine und infolgedessen auch die Umfangsgeschwindigkeiten derselben nur sehr geringe sind und die Turbine daher

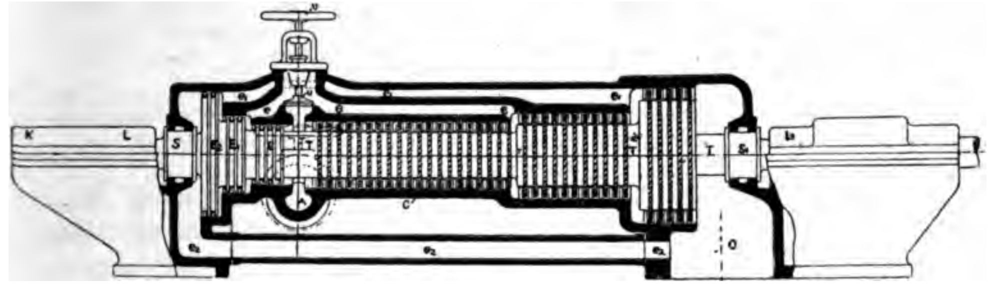
[1] Über die außerordentlich interessante Theorie dieser Turbinenwellen vergl. die Abhandlungen von FÖPPL, Civilingenieur, 1895, Heft 4, und KLEIN, Z. d. Ing. 1895, p. 1089 ff. — [2] Über die Berechnung der Leistung dieser Turbine vergleiche die Abhandlung des Verfassers im Lexikon der gesamten Technik. 1. Auflage. 3. p. 204 ff.

an die Beanspruchung des Materials keinerlei Ansprüche stellt, die über das im Maschinenbau gebräuchliche Maß hinausgehen. Figur 71 zeigt die Anordnung der Turbine im Querschnitt schematisch. Wie aus derselben ersichtlich, besteht die Turbine im wesentlichen aus einem Zylinder, welcher an seinen beiden Enden je ein Lager hat, und in diesem Zylinder rotiert in diesen Lagern liegend eine entsprechende Spindel. Diese Spindel ist in ihrem Durchmesser abgestuft, und trägt, wie vorhin schon kurz erwähnt ist, eine ziemlich große Anzahl von Schaufelreihen, die sogenannten Laufschaufelreihen. Der Zylinder enthält den Laufschaufelreihen entsprechende Kränze von Leitschaufeln. Dadurch,



Figur 70.

daß in der Turbine nicht nur das reine Aktionsprinzip, sondern auch die Reaktionswirkung des Dampfes benutzt wird, übt der Dampf einen axialen Schub auf die Spindel aus. Dieser Schub wird ausgeglichen durch entsprechende Entlastungskolben, welche in ihrem Durchmesser dem Durchmesser der arbeitenden Spindel entsprechen. Die Spindel stellt also in bezug auf die Durchmesser und die Druckverhältnisse von der Stelle des Dampfeintritts aus eine nach beiden Seiten symmetrische Anordnung dar, bei welcher der axiale Druck vollständig ausgeglichen ist. Die Dichtung gegen den Dampf-




Figur 71.

verlust durch diese Entlastungskolben wird durch sogenannte Labyrinthe gebildet, und die entsprechenden Druckverhältnisse werden durch Dampfkanäle geschaffen, welche von den einzelnen Abstufungen der Spindel nach den entsprechenden Stufen des Kolbens zurückgeführt sind. Der eintretende Dampf expandiert durch alle Schaufelreihen gewissermaßen in einer einzigen Düse nach dem Auspuff hin, wobei ihm, wenn er in der Leitschaufel eine gewisse Geschwindigkeit angenommen hat, durch das begegnende Laufrad diese Geschwindigkeit möglichst wieder abgenommen wird, so daß die Dampfgeschwindigkeiten, die entstehen, außerordentlich geringe sind.

Aus der Turbine geht der Dampf entweder ins Freie oder nach dem Kondensator. Die Welle der Spindel tritt aus dem Zylinder ebenfalls durch Labyrinthdichtungen aus. Die Dichtung erfolgt an beiden Enden des Zylinders nur gegen geringe Druckdifferenzen, entsprechend der Differenz zwischen der atmosphärischen Luft und dem Vakuum im Kondensator.

Die Folge dieser Anordnung ist, daß diese Turbine mit wesentlich kleineren Geschwindigkeiten läuft, als die vorher besprochene Turbinenklasse. Die nachfolgende Tabelle gibt einige Versuchsergebnisse von Dampfturbinen des Systems PARSONS, welche von der Firma BROWN-BOVERI & Co., Aktiengesellschaft in Mannheim-Käferthal ausgeführt wurden, aus welcher hervorgeht, daß eine Turbine von nahezu 3000 PS nur 1360 Umdrehungen macht.[1]

| Aufstellungsort | Vollbelastung KW. | Touren | Dampfdruck | Dampftemperatur | Vakuum % des Baromet. | Dampfverbrauch in der KW.-Stunde: Gemessen kg | Umgerechnet auf 12 Atm. 300° 95% Vakuum |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gräfl. Donnersmarcksche Verwaltung, Antonienhütte O.-S. (Hillebrandschacht) | 382 | 2500 | 7,7 | Gesätt. | 92,5 | 9,77 | 7,4 |
| RÖCHLINGsche Eisen- u. Stahlwerke, G. m. b. H., Carlshütte bei Diedenhofen | 445 | 3000 | 8,3 | 232° | 90 | 8,89 | 7,1 |
| Manufaktur Konschin, Serpuchoff (Rußland) | 536 | 3000 | 9,53 | 208,5° | 86,5 | 10,0 | 7,3 |
| Société anonyme Eclairage Electrique de Saint-Pétersbourg, St. Petersburg | 720 | 2500 | 11,9 | 260 | 86 | 8,46 | 6,9 |
| Société d'Electricité Ouest Parisien, Puteaux | 1140 | 1600 | 10,3 | 257 | 91 | 8,6 | 7,3 |
| Kraftübertragungswerke Rheinfelden, Rheinfelden (Baden) | 1440 | 1500 | 11,9 | 252 | 96 | 7,16 | 6,75 |
| Städtisches Elektrizitätswerk, Frankfurt a. M. | 2995 | 1360 | 10,6 | 312 | 90 | 6.7 | 6,1 |

Eine weitere Zusammenstellung, aus welcher der Einfluß des Dampfverbrauchs bei Anwendung von überhitztem Dampf deutlich zu ersehen ist, ist in der folgenden Tabelle, p. 117, enthalten.[2]

Interessant ist ferner noch der große Unterschied hinsichtlich des Platzbedarfs zwischen Kolbendampfmaschinen bester Ausführung und Dampfturbinen bei gleicher Leistung.

Eine interessante Gegenüberstellung dieser Art ist aus Figur 72 zu ersehen. Dieselbe zeigt, daß bei Verwendung von Kolbenmaschinen die Grundfläche des Maschinenraumes 425 qm, bei Verwendung von Dampfturbinen dagegen nur 135 qm beträgt, also etwa $^1/_3$ des Raumbedarfs der liegenden Dampfmaschinen und etwa die Hälfte desjenigen von stehenden Dampfmaschinen gleicher Leistung beträgt.

Die Ausführung einer Dampfturbinenanlage für elektrischen Betrieb oder eines sogenannten Turbodynamos für das städtische Elektrizitätswerk I in Frankfurt a/M. ist in den folgenden Figuren wiedergegeben,[3] von welchen die Figuren 73

[1] Aus einem Vortrag von BOVERI „Stahl und Eisen", 1904, Nr. 13. — [2] Aus dem Katalog der Firma BROWN, BOVERI & Co., Juni 1904, D. 37. — [3] Nach Zeitschrift für Dampfkessel- und Maschinenbetrieb vom 6. Juli 1904, p. 258 ff.

**Dampfverbrauchsziffern gelieferter Dampfturbinen, System Brown, Boveri-Parsons.**

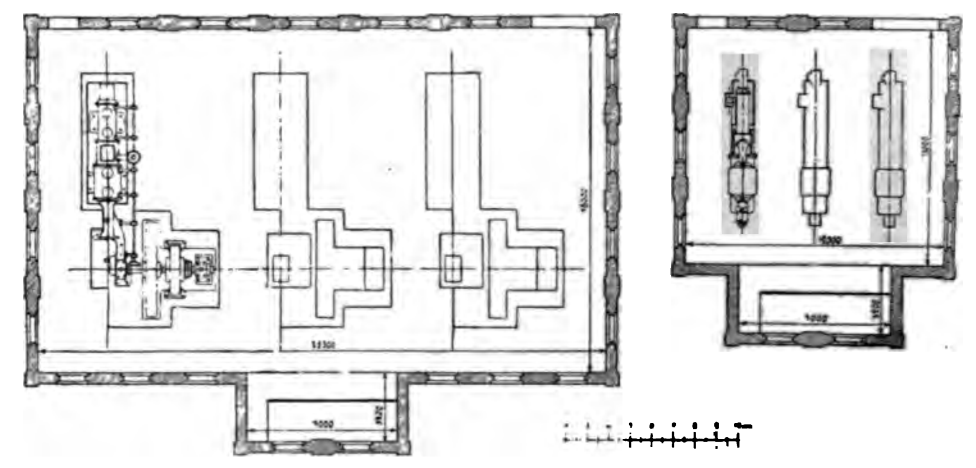
| Dampfturbine, System Brown, Boveri-Parsons direkt gekuppelt mit Dynamomaschine System C. E. L. Brown | Leistung in KW | Leistung in PS eff. Turbinenwelle | Dampfspann. in Atm. Überdruck | Dampftemperatur in Grad C | Vakuum % des Barometerstandes | Dampfverbrauch in kg[1] pro effektive Kilowattstunde bei Belastung 4/4 | 3/4 | 1/2 | pro indizierte PS-Stunde |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen, Berlin . . . | 100 | 150 | 8,7 | 190 | 88 | **12,5** | 13,5 | — | 7,1 |
| Elektrizitätswerk der Stadt Chur . . . . . . . | 200 | 300 | 12,5 | 250 | 92 | **9,59** | 10,3 | 10,77 | 6,2 |
| Werke der französischen Marine Indret . . . . . | 280 | 420 | 14 | gesätt. Dampf | 90 | **10,58** | — | 12,7 | 6,3 |
| Norddeutscher Lloyd, Bremen . . . . . . | 300 | 450 | 10 | gesätt. Dampf | 92 | **10,75** | 11,3 | 12,6 | 6,4 |
| Tramway- und Elektrizitätsgesellschaft Linz-Urfahr . | 300 | 450 | 9 | gesätt. Dampf | 90 | **10,95** | — | 12,6 | 6,5 |
| Zellulosefabrik Villach . . | 350 | 520 | 11,5 | 250 | 90 | **9,1** | 9,9 | 11,0 | 5,5 |
| Gräfliche Berg- und Hüttenverwalt. Hildebrandschacht | 400 | 600 | 7,5 | gesätt. Dampf | 92 | **9,48** | — | 11,0 | 5,1 |
| Kaiserliche Werft, Kiel . . | 400 | 600 | 9 | gesätt. Dampf | 87 | **9,89** | — | — | 5,95 |
| Spinnerei Kiener & Co., Colmar . . . . . . . | 400 | 600 | 11 | 230 | 91,5 | **8,9** | 9,6 | 9,95 | 5,35 |
| Konsolidierte Tschöpelner Braunkohlen- u. Tonwerke | 400 | 600 | 7,5 | 208 | 90 | **9,9** | 10,5 | 12,0 | 5,95 |
| Röchlingsche Eisen- und Stahlwerke, Diedenhofen . | 450 | 675 | 8 | 250 | 90 | **9,0** | — | — | 5,4 |
| Eisen- und Stahlwerke Hösch bei Dortmund . . . . | 500 | 750 | 7,5 | 228 | 85 | **9,53** | — | 10,73 | 5,7 |
| Schlieper & Baum, Elberfeld . . . . . . . . . | 500 | 750 | 10 | 250 | 90 | **8,8** | 9,7 | 10,7 | 5,3 |
| Kraftübertragungswerke Rheinfelden . . . . . . | 1400 | 2100 | 12,5 | 260 | 96 | **6,95** | 7,2 | 7,85 | 4,2 |
| A.-G. „Alta Italia", Turin . | 1500 | 2250 | 10,7 | 230 | 91 | **7,72** | — | 9,3 | 4,7 |
| Zentrale Porta-Volta, Mailand . . . . . . . . | 3000 | 4500 | 12,5 | 235 | 92 | **7,2** | — | — | 4,4 |
| Städt. Elektrizitätswerk Frankfurt am Main . . . . | 3000 | 4500 | 11 | 300 | 90 | **6,7** | 7,09 | 7,4 | 4,1 |

und 74 die Gesamtanlage zeigen, während Figur 75 den Längsschnitt durch die Dampfturbine gibt. Dieselbe ist für einen Admissionsdruck von 13 Atm. und überhitztem Dampf von 300° C gebaut.

Sie leistet bei 1360 Umdrehungen in der Minute 2600 KW. bei 3000 Voltspannungen, und einem Leistungsfaktor von 0,8.

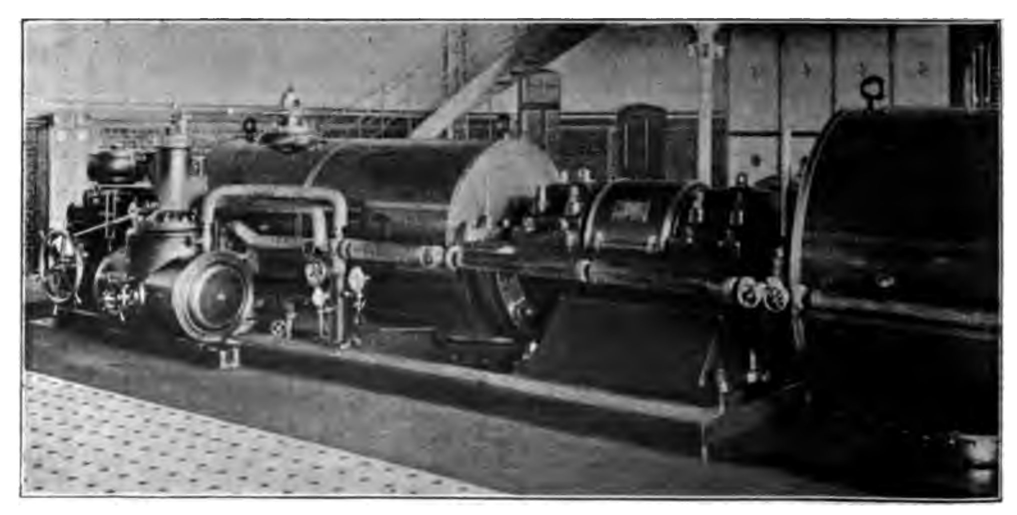
[1] Die Arbeit für die Kondensation ist in der Dampfverbrauchsziffer nicht inbegriffen.

Der Dampf wird in den Hochdruckzylinder durch ein einziges Ventil *V* (Figur 75) eingelassen und zwar in der Weise, daß er auf der Seite des kleinsten Trommeldurchmessers *A* (Figur 75) einströmt und sich expandierend in axialer Richtung durch die verschiedenen Turbinenräder bis zum Abflußrohr *C* nach



Figur 72.

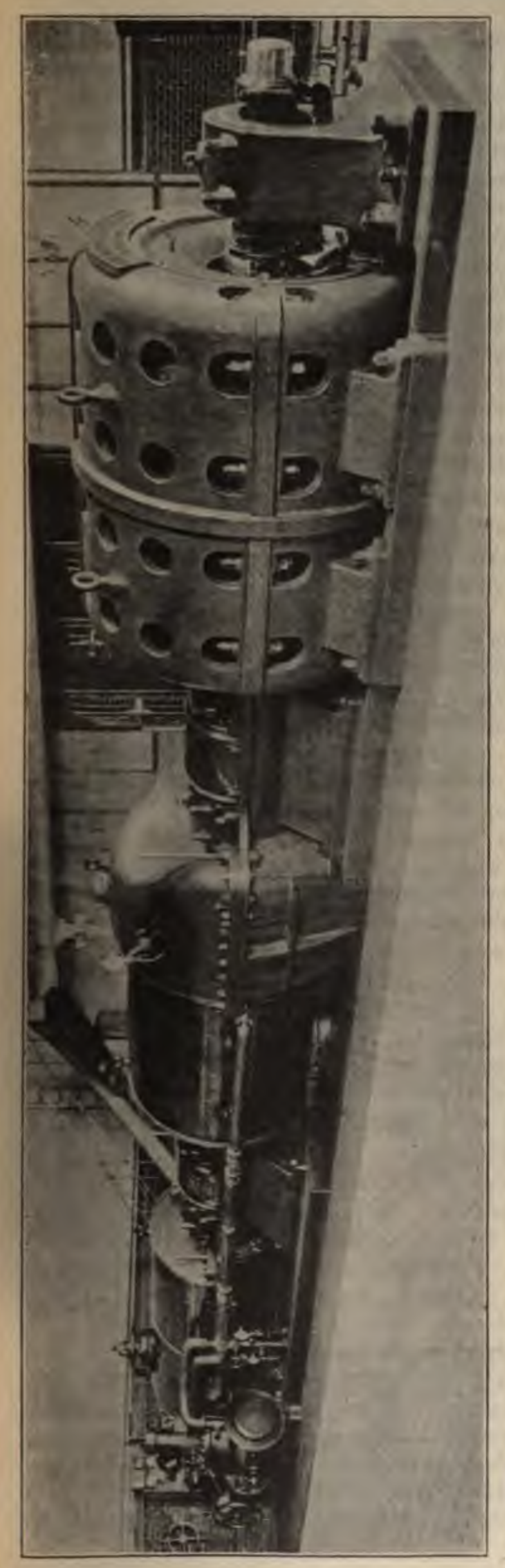
dem Niederdruckzylinder bewegt. In diesen tritt der Dampf ebenfalls auf der Seite des kleinsten Trommeldurchmessers $A^1$ ein und expandiert, beziehungsweise bewegt sich weiter in ähnlicher Weise bis zum Auspuffrohr $C^1$ nach dem Kondensator. Die gesamte Druckdifferenz zwischen dem Auspuff, beziehungsweise der Kondensatorspannung im Rohre $C^1$ wird also in eine den vorhandenen Räder-



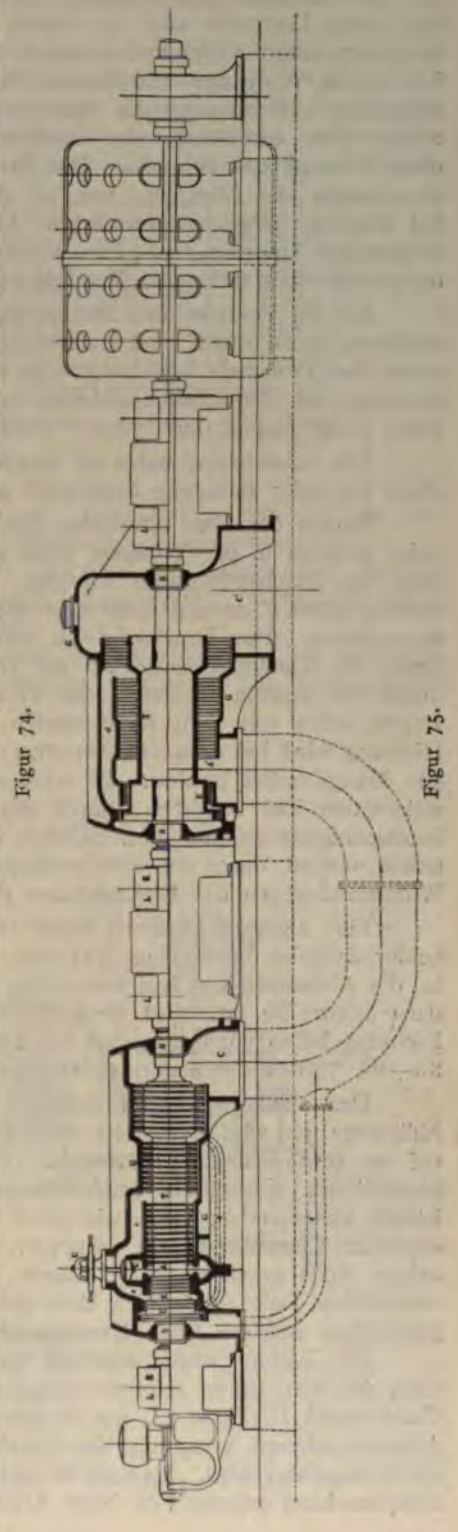
Figur 73.

paaren entsprechende Anzahl kleinerer Gefälle zerlegt, zum Zwecke, eine verhältnismäßig niedrige Umfangsgeschwindigkeit der Laufräder zu erzielen.

Der bei *A* eintretende Dampf erzeugt durch seine Arbeitsleistung, ähnlich wie das Wasser bei den Wasserturbinen, direkt eine rotierende Bewegung. Seine Wirkungsweise kann folgendermaßen erklärt werden: Beim Durchströmen des ersten feststehenden Leitrades führt der Dampf eine teilweise Expansion aus und



Figur 74.



Figur 75.

übt dadurch eine Aktionswirkung auf die unmittelbar darauf folgenden Schaufeln des ersten Laufrades aus. In diesen Schaufeln ändert der Dampf seine Richtung, expandiert weiter und strömt in das zweite feststehende Leitrad über. Die bei diesem Vorgange entstehende Reaktionswirkung auf die Laufradschaufeln unterstützt und vermehrt die Aktionswirkung der ersten Beaufschlagung. In dem zweiten Leit- beziehungsweise Laufrade, sowie in den folgenden, wiederholt sich diese Wirkung des Dampfes. Die Parsonsturbine nützt also sowohl die Expansionsenergie des Dampfes, wie bei den Kolbendampfmaschinen, als auch die bei letzteren möglichst vermiedene Geschwindigkeits- oder Aktionsenergie des strömenden Dampfes aus. Die Wirkung des Dampfes in der Turbine entspricht demgemäß einer rationellen Vereinigung des Aktions- und des Reaktionsprinzipes.

Da das Volumen des durchströmenden Dampfes mit abnehmendem Drucke zunimmt, so ist durch eine stufenweise Vergrößerung der radialen Schaufellänge, sowie des Trommel- beziehungsweise Gehäusedurchmessers, die notwendige Vermehrung des Durchflußquerschnitts erzielt worden. Figur 75 läßt die stufenweise Vergrößerung der Zylinder deutlich erkennen.

Die Schaufelung selbst ist derart ausgeführt, daß die einzelnen Turbinenräder bei jeder Belastung annähernd gleich viel leisten.

Infolge der oben erwähnten Reaktionswirkung des Dampfes auf die Laufräder entsteht in der Trommel jedes Zylinders ein axialer Schub in der Richtung des durchströmenden Dampfes. Dieser Schub wird vermittelst der Entlastungskolben *E*, deren Abmessungen den einzelnen Zylinderabstufungen entsprechen, ausgeglichen. Der Druckausgleich zwischen den einzelnen Abstufungen findet durch die Kanäle *e*, sowie bei der letzten Abstufung des Niederdruckzylinders durch den inneren Hohlraum der Trommel selbst statt. Die Entlastungskolben weisen keine mit dem feststehenden Gehäuse sich reibenden Teile auf; die Dichtung wird bei denselben vermöge der eigenartigen Labyrinthanordnung durch den Dampf selbst bewirkt. Es scheint, daß dabei die Dampfmoleküle, die den rotierenden Teil umgeben, durch die entsprechende Reibung eine Zentrifugalbeschleunigung erfahren und dadurch sozusagen zur Bildung eines Schleiers veranlaßt werden, durch den eine genügende Dichtung, beziehungsweise ein gewisser Widerstand gegen das Durchströmen des Dampfes gebildet wird.

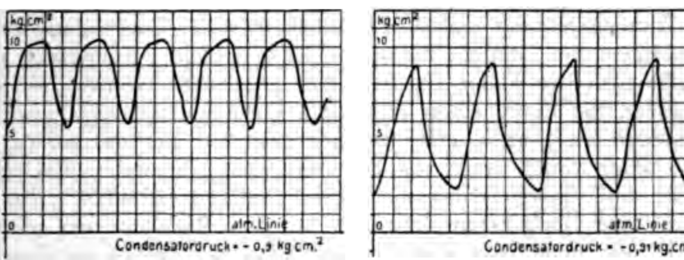
Eine ähnliche Dichtung findet beim Austritt der Wellen aus dem Gehäuse beider Zylinder in *S* (Figur 75) statt, und verhindert das Eindringen der Luft in die Abdampfrohre beziehungsweise in den Kondensator. Der Dampf, der dazu notwendig ist, wird dem Abdampf der Steuerung entnommen. Diese Dichtung ist so vorzüglich, daß bei Leerlauf der Turbine ein Vakuum von sogar 95—96 $^0/_0$ des Barometerstandes erhalten werden kann.

Der axiale Spielraum zwischen den Leit- und Laufrädern beträgt einige Millimeter und wird vermittelst eines Kammlagers am Kopfe jeder Welle bei *K* auf das gewünschte Maß eingestellt. Die zwei Kammlager sind infolge der oben geschilderten Anordnung vollständig entlastet, und ist deren Einstellung unabhängig voneinander; denn die zwei Turbinenwellen sind vermittelst einer besonderen Klauenkuppelung gekuppelt, welche ein einige Millimeter betragendes axiales Spiel gestattet. Der radiale Spielraum zwischen dem festen und dem rotierenden Teile ist ziemlich klein gehalten, immerhin aber groß genug, daß im praktischen Betriebe keine Unzuträglichkeiten zu erwarten sind.

Die Turbine wurde zunächst für Kondensation eingerichtet. Für den Fall aber, daß man später zeitweise mit Auspuff arbeiten wollte, ist ein sogenanntes Umlaufventil *U* (Figur 75) am Hochdruckzylinder vorgesehen, durch welches der Admissionsdampf, vermittelst des Kanals *e*, einer größeren Abstufung der Trommel direkt zugeführt wird. Es wird hiermit dem Admissionsdampf ein größerer Durchflußquerschnitt geboten, da beim Arbeiten mit Auspuff der Dampfverbrauch für

die gleiche Leistung wie beim Arbeiten mit Kondensation naturgemäß eine entsprechende Steigerung erfahren muß.

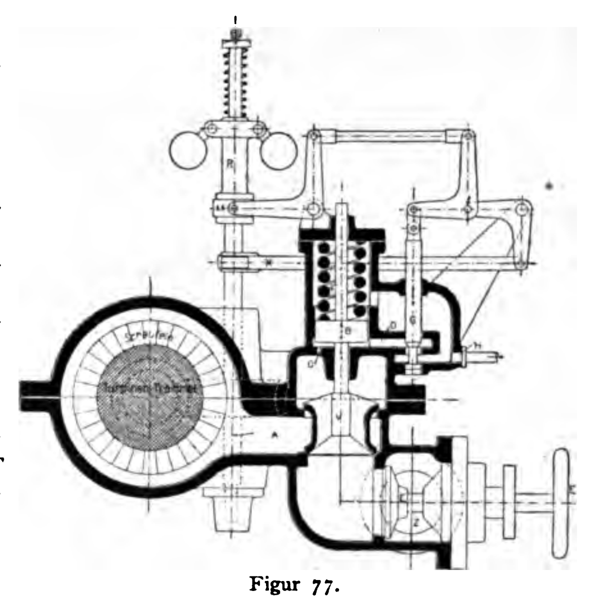
Der Dampfeintritt erfolgt nicht kontinuierlich, sondern intermittierend mit 170 Admissionen in der Minute. Die Indikatordiagramme, Figur 76, welche bei der Einlaßkammer *A* Figur 75 aufgenommen wurden, zeigen deutlich die eigenartige Weise der Admission bei verschiedenen Belastungen. Diese Diagramme sind selbstverständlich nur für den Verlauf des Druckes in der Einlaßkammer maßgebend. Die Abszissen sind nur eine beliebige Funktion der Zeit, beziehungsweise der eingestellten Geschwindigkeit der Indikatortrommel.




Figur 76.

Die besondere Admissionsweise des Dampfes wird durch eine ständige Auf- und Niederbewegung des Einlaßventils bewerkstelligt, welche Bewegung wieder durch einen Dampfservomotor bewirkt wird.

Figur 77 stellt in schematischer Weise den Mechanismus der Steuerung dar. Durch das Haupteinlaßventil *E* tritt der Dampf in die Ventilkammer ein. Bei gehobenem Ventil kann derselbe von dort aus in die Admissionskammer *A* der Turbine überströmen. Durch die Öffnung *O* in der Ventilkammer gelangt er unter den in einem kleinen Zylinder spielenden Kolben *B*, der auf der Stange des Ventils *V* festgestellt ist. Je nachdem nun der Ausströmungskanal *D* durch den Kolbenschieber *G* mehr oder weniger geschlossen ist, vermag der Dampf den Kolben *B*, beziehungsweise das Ventil *V* unter Überwindung des Widerstands der Feder *F* zu heben. Der Kolbenschieber *G* führt eine auf- und niedergehende Bewegung aus, die durch das Exzenter *X* bedingt wird. Dieses letztere wird vermittelst einer Schneckenradübersetzung von der Turbinenwelle aus angetrieben, so daß die Anzahl Schwingungsperioden in direktem Zusammenhang mit der Turbinengeschwindigkeit steht. Die mittlere Schwingungslage des Kolbenschiebers wird je nach der Stellung der Muffe des Zentrifugalregulators *R* geändert, welche Änderung sich natürlich auch auf die mittlere Schwingungslage des Kolbens *B* beziehungsweise des Ventils *V* überträgt, ähnlich wie dies bei gewöhnlichen Servomotoren der Fall ist.



Figur 77.

Der Abdampf des Servomotors steht in direkter Verbindung mit dem Zylinderraume oberhalb des Kolbens *B* und strömt durch den Kanal *H* entweder beim Betrieb mit Auspuff ins Freie oder zu den Labyrinthdichtungen der Turbinenwellen in *S* Figur 75. Um eventuell auch direkt auf die Stopfbüchsen Frischdampf leiten zu können, ist am Einlaßkasten der Turbine ein Hahn beziehungsweise ein kleines mit dem oben erwähnten Kanal *H* in Verbindung stehendes Rohr angebracht.

Die Veränderung der Geschwindigkeit der Turbine während des Ganges, die für die Parallelschaltung und den Parallelbetrieb des Turboalternators mit den anderen Maschinen der Zentrale notwendig ist, geschieht — innerhalb der durch die Regulierfähigkeit der Feder am Regulator gegebenen Grenzen — vermittelst einer Gegenfeder, die durch einen Hebel auf die Regulatormuffe einwirken kann. Diese Gegenfeder kann mehr oder weniger gespannt werden, sei es vermittels Handantriebs oder durch einen vom Schaltbrett aus gesteuerten Elektromotor. — Für den Fall, daß die Steuerung aus irgend welchen Gründen außer Tätigkeit käme, ist an einer Zwischenantriebswelle für den Regulator ein automatischer Zentrifugalregulator angebracht, der mit Hilfe eines einfachen Auslösemechanismus das Hauptdampfeinlaßventil *E* Figur 77 plötzlich schließt, sobald die Geschwindigkeit der Turbine ungefähr 12 % des normalen Wertes übersteigt.

Auf die verschiedenen anderen Systeme von Dampfturbinen weiter einzugehen, verbietet der Raummangel und sei bezüglich derselben auf die unten angegebenen Veröffentlichungen verwiesen.[1]

Die weitaus größte Anwendung finden naturgemäß die Dampfturbinen zum Betrieb der Elektrodynamomaschinen, mit welchen sie fast immer direkt verbunden und verkuppelt sind. Neben dieser Anwendung kommen hauptsächlich die Zentrifugalpumpen, Schleudergebläse, und Luftkompressoren für direkte Kuppelung mit Turbinen in Betracht.

## § 6. Der Dampfverbrauch.

Man versteht unter der Dampfverbrauchsziffer diejenige Dampfmenge, welche von einer Dampfmaschine für die indizierte oder effektive Pferdestärke stündlich verbraucht wird. Bei Pumpwerksmaschinen wird jedoch die Dampfverbrauchsmenge häufig auf die Pumpenpferdestärke oder auf 1 cbm gehobenen Wassers bezogen. Je geringer der Dampfverbrauch, um so geringer ist auch der Brennstoffverbrauch und um so kleiner sind daher die Betriebskosten der Dampfmaschine. Die Dampfverbrauchsziffer wird daher als Grundlage für die Garantiebedingungen einer neu zu beschaffenden Dampfmaschinenanlage gewählt. Dieser Wert ist abhängig vom Maschinensystem (Einzylindermaschine oder Verbundmaschine), von der Wirkung (Auspuff oder Kondensation) von der Eintrittsspannung, vom Expansionsgrad und der Tourenzahl, sowie von der Größe, der Ausführung und Steuerung der Maschine. Die Dampfverbrauchsziffern schwanken daher innerhalb weiter Grenzen und zwar für die indizierte Pferdestärke und Stunde etwa zwischen 5,5 und 30 kg.

Nach GUTERMUTH[2] kann man etwa folgende Werte annehmen:

| | |
|---|---|
| Kleinmotoren mit freiem Auspuff . . . . . . . . . . | 25—30 kg |
| Größere Auspuffeinzylinder- oder Zwillingsmaschinen . . | 12—13,5 „ |
| Größere Kondensationseinzylinder- oder Zwillingsmaschinen | 9—11,0 „ |
| Compoundkondensationsmaschinen . . , . . . . . . | 6,5—8,0 „ |
| Dreifachexpansionsmaschinen und Zweifachexpansionsmaschinen mit überhitztem Dampf . . | 5,5—6,0 „ |

[1] Prof. A. STODOLA, Die Dampfturbine, Verlag von Julius Springer. — Lexikon der gesamten Technik, 2. Aufl. 2. — [2] Lexikon der gesamten Technik, 1. Aufl. 3. p. 211.

SCHMIDTs Heißdampfmotoren bei 180—200° Überhitzung:

60—100pf. Compounddampfmaschine 5,5 bezw. 5,2 kg für d. Bremspf. u. Std.
20pf. Einzylinderauspuffmaschine 8,5—9,0 kg für die Bremspf. und Stunde.

WOLFsche Lokomobilen:

| | | |
|---|---|---|
| 10—15pf. Auspuffmaschinen . . . . | 14,5 | kg für die Bremspf. und Stunde |
| 20pf. „ . . . . | 13,7 | „ „ „ „ „ „ |
| 50pf. Compoundkondensationsmaschinen | 8,76 | „ „ „ „ „ „ |
| 120pf. „ | 6,26 | „ „ „ „ „ „ |

Die in Dampfmaschinenverträgen geleistete Dampfgarantie bezieht sich in der Regel ausdrücklich auf trockenen Dampf, das ist also auf die dem Kessel zugeführte Speisewassermenge abzüglich des Feuchtigkeitsgehalts, der Leitungskondensation und der Undichtheitsverluste vor der Maschine. Da es nun praktisch überaus schwierig ist, das vom Dampfe mitgeführte Wasser vor seinem Eintritt in die Maschine vollständig abzuscheiden, so ist zur Vermeidung nachträglicher Einwände von vornherein eine genaue Vereinbarung darüber zu treffen, ob die Beschaffenheit des von der zu untersuchenden Kesselanlage gelieferten Dampfes hinsichtlich seines Feuchtigkeitsgehalts für die Erfüllung der Garantiebedingungen als genügend erachtet wird und mit welchen Mitteln und Einrichtungen die Wasserabscheidung vor der Maschine erfolgen soll.

Hierzu ist zu bemerken, daß für den Dampfverbrauch bezw. dem entsprechenden Kohlenverbrauch ein um so kleinerer Wert, bezogen auf die indizierte oder effektive Pferdestärkenstunde, in Rechnung gesetzt werden kann, je größer die Maschinenanlage ist. Für Maschinen über 500 PS kann gegenwärtig wohl ein Dampfverbrauch von $4^1/_2$—5 kg für eine indizierte Pferdestärkenstunde angenommen werden.

Bei einem Leistungsversuch an einer 3000 pf. Dreifachverbundmaschine, über welche J. BRAND berichtet,[1] betrug der Dampfverbrauch für 1 $PS_i$-Std. bei gesättigtem Dampf 5,22 kg und bei derselben Maschine bei Dampfüberhitzung von 193 auf 304° für die gleiche Leistung, also für 1 $PS_i$-Std. 4,22 kg, also um $^1/_5$ oder 20 % weniger als bei gesättigtem Dampf.

Bei dem auf p. 72 mitgeteilten Versuch an einer Maschine von nur 670— rd. 800 Pferdestärken betrug der Dampfverbrauch nur 5,3—5,7 kg für 1 $PS_i$-Std. einschließlich des Leitungskondensats, so daß man abzüglich desselben wohl rund 5 kg Dampf annehmen kann, ein Wert, der für die verhältnismäßig geringe Leistung und nur Zweifachverbundwirkung als ein recht günstiger angesehen werden kann.

3. Kapitel.

## Die Gasmaschinen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist die Ausnutzung der disponiblen Wärmeenergie bei den Dampfmaschinen eine höchst unvollkommene, da bei ihnen im günstigsten Falle 10—12 % der Gesamtwärme in Arbeit verwandelt werden können. Wesentlich günstiger stellt sich dies Verhältnis jedoch bei den Gasmaschinen oder Verbrennungskraftmaschinen, indem bei denselben Wirkungsgrade von 25—33 % erzielt worden sind. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei den letzteren Maschinen die im Zylinder der Maschine erzeugte Wärme sofort in Arbeit umgesetzt wird und außerdem die Wärmeverluste wesentlich geringer sind, als bei den Dampfmaschinen.

[1] Technische Untersuchungsmethoden zur Betriebskontrolle von JULIUS BRAND, Berlin, J. Springer 1904, p. 222.

## § 1. Kurzer geschichtlicher Überblick über die Entwickelung der Gasmaschinen.

Die älteste Maschine, welche durch die Expansion heißer Gase betrieben wurde, war die im Jahre 1680 von HUYGHENS vorgeschlagene und im Jahre 1698 von PAPIN ersonnene Pulverkraftmaschine. Bei dieser Maschine wurde nach Entzündung einer bestimmten Pulvermenge in einem Zylinder durch die entwickelten Gase ein Kolben in die Höhe geschleudert, wodurch im Inneren eine teilweise Luftverdünnung erzeugt wurde. Beim Rückgang des Kolbens wirkte der äußere Luftdruck auf denselben und leistete hierbei die erforderliche Arbeit. Bekanntlich waren auch die ersten Dampfmaschinen nach einem ähnlichen Prinzipe, also als atmosphärische Maschinen, gebaut. Erst mehr als hundert Jahre später erfand ein englischer Ingenieur BARBAR eine Maschine, in welcher ein Gemisch von Luft und Gas als treibende Kraft benutzt wurde, und ist daher von dieser Erfindung an die eigentliche Entwickelung der modernen Gasmaschine zu rechnen. Indessen kann von einer wirklich betriebsfähigen Maschine auf dieser ersten Entwickelungsstufe nicht die Rede sein.

Erst im Jahre 1862 erbaute der Franzose LENOIR eine Maschine, welche nach Art der liegenden Dampfmaschinen wirkte, also auf beiden Seiten des hin- und hergehenden Kolbens Arbeit verrichtete und mit einem Gemisch von Luft und fein verteiltem, flüssigem Brennstoffe, sogenannter karburierter Luft, betrieben war. Aber auch diese Maschine konnte sich dauernd nicht Eingang verschaffen, da ihr Brennstoffverbrauch ein außerordentlicher hoher war. Die dritte beachtenswerte Stufe in der Entwickelung der Gasmaschine bildet die im Jahre 1867 auf der Pariser Weltausstellung zum ersten Male im Betrieb vorgeführte atmosphärische Gasmaschine von OTTO-LANGEN mit Zahnstangenantrieb in stehender Anordnung. Die Maschine hatte einen Gasverbrauch von nur 800 l für eine PS-Stunde und erregte begreiflicherweise außerordentliches Aufsehen. Das Prinzip der modernen Gasmaschine, der sogenannte Viertakt, fand jedoch erst bei der im Jahre 1878 auf der Pariser Weltausstellung vorgeführten Gasmaschine von OTTO seine erste Anwendung, und daher muß dieses Jahr als der Anfangszeitpunkt für die Entwickelung der modernen Gasmaschine angesehen werden. Dem Deutschen, OTTO, muß das Verdienst zugesprochen werden, die erste moderne, betriebsfähige Gasmaschine gebaut zu haben. Zwar wurde in einem, gegen die OTTOsche Erfindung durchgefochtenen Patentprozeß nachgewiesen, daß bereits im Jahre 1862 ein Franzose, BEAU DE ROCHAS, eine Schrift verfaßt hatte, in welcher er die Arbeitsweise der OTTOschen Viertaktmaschinen in klarer und bestimmter Weise dargelegt hatte. Nach ihm waren die Bedingungen, welche eine Gasmaschine erfüllen mußte, um rationell und ökonomisch zu arbeiten, die folgenden:

1. größtmöglicher Zylinderinhalt bei kleinstmöglicher Oberfläche der Zylinderwandungen,
2. denkbar rascheste und vollständigste Expansion,
3. größtmöglicher Anfangsdruck.

Um diese verschiedenen Bedingungen zu erfüllen, empfahl er die Anwendung eines einzigen Zylinders von großem Durchmesser, große Kolbengeschwindigkeit der Maschine, und die Kompression der Ladung vor ihrer Entzündung. Außerdem hielt er bereits den später unter dem Namen des Viertakts bekannt gewordenen Prozeß am geeignetsten, diese verschiedenen Bedingungen zu erfüllen, bei welchem 1. Ansaugen des Gemisches während des Aushubes, 2. Verdichtung des Gemisches während des Rückgangs des Kolbens, 3. Zündung im Todpunkte, Explosion und Expansion während des zweiten Aushubes, und 4. Austreiben der

Verbrennungsprodukte in die freie Luft während des zweiten Rückgangs stattfinden sollte.

Man sieht aus diesem kurzen Auszuge aus den Arbeiten ROCHAS, daß er die Frage der richtigen Wirkungsweise von Grund aus studiert hat, da gegenwärtig fast ganz allgemein nach diesem Prinzip verfahren wird.

Hierdurch war allerdings die Erteilung eines Patentes auf den Viertakt für die OTTOsche Maschine ausgeschlossen, indessen bleibt trotzdem das Verdienst OTTOs ungeschmälert, die erste, dauernd betriebsfähige und sehr ökonomisch arbeitende Viertaktmaschine erbaut zu haben.

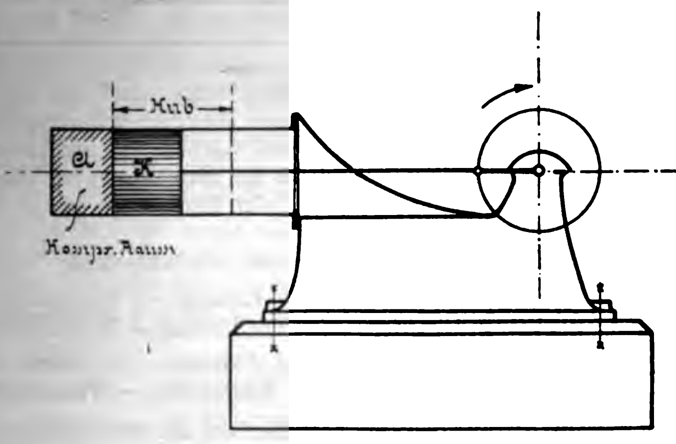
Die ganze Entwickelung der Gasmaschine von dem Jahre 1878 an bis zur Gegenwart hat keine derartig umwälzende und grundlegende Erfindung mehr aufzuweisen, wie die OTTOsche Viertaktmaschine war und befaßte sich der erfinderische Geist hauptsächlich mit der Vervollkommnung dieser Maschine, mit der Verwendung flüssiger Brennstoffe, mit der Verbesserung der Regulierung, Zündung, Steuerung und Wärmeausnutzung der Gasmaschine usw.

Erst in neuster Zeit ist mit der Erfindung und konstruktiven Vervollkommnung der sogenannten Zweitakt- und Eintaktmaschinen (letztere zwei einander gegenüberliegende Zweitaktmaschinen) ein beachtenswerter Fortschritt im Bau der Gasmotoren zu verzeichnen.

## § 2. Der Viertaktprozeß der Gasmaschine.

In Figur 78 ist die Anordnung einer Viertaktmaschine in schematischer Darstellung und in Figur 79 das Spannungs- oder Indikatordiagramm einer solchen Maschine gegeben.

Im Gegensatz zu der Dampfmaschine, bei welcher der, zwischen dem Dampfkolben und dem Zylinderdeckel vorhandene, schädliche Raum möglichst klein gehalten werden muß, ist am hinteren Zylinderende der Gasmaschine




Figur 78.

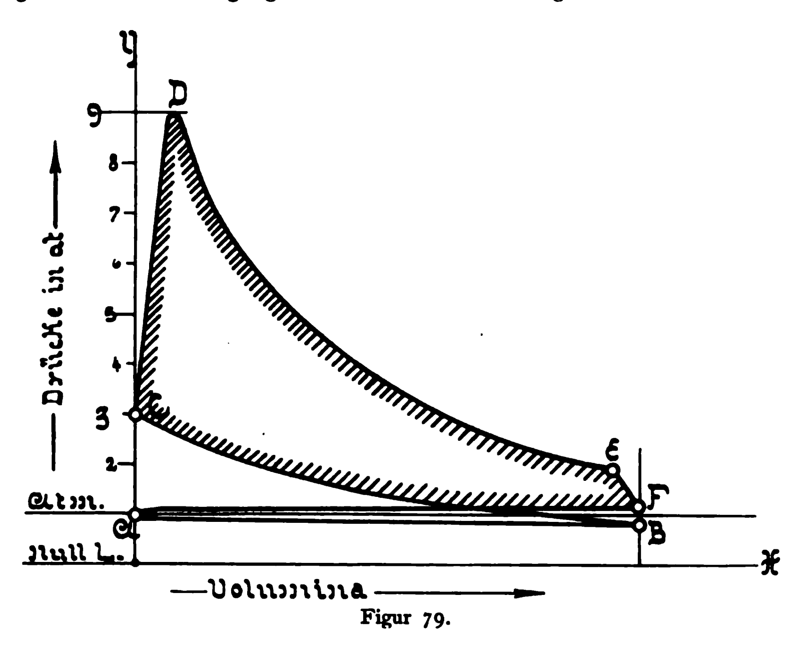
ein verhältnismäßig großer Raum, der sogenannte Kompressionsraum $A$ vorhanden, in welchen der Kolben in seiner innersten Endstellung nicht eintreten kann. Dieser Raum dient zur Aufnahme der zur Entzündung zu bringenden Ladung der Maschine.

Die Wirkungsweise der letzteren ist nun folgende:

Während bei den Dampfmaschinen bei jedem Kolbenhube eine Arbeitsleistung stattfindet, also bei jeder Umdrehung deren zwei, benötigt eine volle Periode der Viertaktgasmaschine vier Kolbenhube oder zwei Umdrehungen für

eine einmalige Arbeitsleistung. Denkt man sich, wie in Figur 78 dargestellt, den Kolben in seiner innersten Stellung gezeichnet und in der Richtung des Pfeiles nach rechts gehend, so findet durch ein am hinteren Ende des Zylinders befindliches Einlaßventil ein Einsaugen der Ladung d. h. einer bestimmten Menge eines zündfähigen Gemisches von Brennstoff und Luft statt. Hat der Kolben seine äußerste Endstellung erreicht, so schließt sich das Einlaßventil, und wird hierauf beim Rückgang des Kolbens der ganze Zylinderinhalt in den Kompressionsraum *A* hineingedrückt, also verdichtet.

Am Ende der Kompression findet hierauf die Entzündung der Ladung statt. Es folgt ein neuer Ausgang des Kolbens, der eigentliche Arbeitshub, an




Figur 79.

welchen sich der zweite Rückgang anschließt, bei welchem ein am hinteren Ende des Zylinders ebenfalls angebrachtes Anlaßventil für die verbrannten Gase geöffnet ist und ein Austreiben der verbrannten Gase oder Rückstände in die freie Luft, der sogenannte Auspuff, stattfindet.

Man erhält somit folgendes Schema für den Viertaktprozeß:

1. Umdrehung { 1. Hingang — Ansaugen der Ladung — Widerstand leistend,
1. Rückgang — Kompression der Ladung — Widerstand leistend,

2. Umdrehung { 2. Hingang — Explosion und Expansion — Arbeit leistend,
2. Rückgang — Austreiben der Rückstände — Widerstand leistend.

Man sieht hieraus, daß bei den vier Kolbenhüben nur während eines Kolbenhubes Arbeit geleistet wird, während die Arbeit zum Ansaugen der Ladung, zur Kompression derselben und zum Austreiben der Rückstände einen Arbeitsverbrauch oder -verlust darstellt, welcher von der beim Arbeitshube erzeugten Leistung in Abzug zu bringen ist. Das Druckdiagramm in Figur 79 läßt dies sofort erkennen. Bei demselben sind, wie bei dem Dampfdruckdiagramm, als Ordinaten die Drücke und als Abszissen die Kolbenhübe aufgetragen. Vom Punkte *A* ausgehend kann man die Vorgänge im Zylinder folgendermaßen verfolgen:

1. Auf dem Wege *AB* findet Ansaugen der Ladung statt,
2. von *B* nach *C* die Kompression die Ladung,
3. von *C* nach *D* die Zündung oder Explosion derselben,

4. von $D$ nach $E$ die Expansion der heißen Verbrennungsprodukte (Wasserdampf, Kohlensäure, Stickstoff und überschüssige atmosphärische Luft),
5. von $E$ nach $F$, der sogenannte Vorauspuff, da im Punkte $E$ das Auslaßventil bereits geöffnet wird,
6. und endlich von $F$ nach $A$ der Hauptauspuff, also das Austreiben der verbrannten Gase.

Da jedoch der Kolben nicht in den Kompressionsraum $A$ hineindringen kann, so bleibt in demselben eine bestimmte Menge von verbrannten Gasen oder Verbrennungsrückständen zurück, welche sich beim Ansaugen der neuen Ladung mit derselben mischt.

Hierdurch wird einmal die neue Ladung sofort stark erwärmt, andererseits auch verdünnt und ist hierauf bei der Bestimmung der Zusammensetzung des Gemisches Rücksicht zu nehmen.

Da durch die Entzündung der Ladung in dem Zylinder sehr hohe Temperaturen erzeugt werden, welche in kurzer Zeit ein Glühendwerden des Zylinders und des Kolbens bewirken, wenn nicht für genügende Abkühlung gesorgt würde, so muß der ganze Zylinder der Gasmaschine, namentlich aber derjenige Teil, in welchem sich der Kolben bewegen soll und bei größeren Maschinen auch der letztere mit Wasserkühlung versehen werden. Man umgibt daher den Zylinder mit einem sogenannten Kühlmantel, durch welchen fortwährend kaltes Wasser zirkuliert. Selbstverständlich wird durch dasselbe ein großer Teil der im Zylinder erzeugten Wärme abgeführt, indessen läßt sich dieser Verlust nicht vermeiden, da andererseits der Betrieb der Maschine überhaupt unmöglich wäre, weil eine Schmierung des Zylinders infolge der sofortigen Zersetzung der Schmieröle unmöglich wäre. Auch diejenige Wärme, welche durch die Auspuffgase abgeführt wird und, wie später gezeigt wird, einen beträchtlichen Teil der erzeugten Wärme ausmacht, läßt sich nicht wiedergewinnen und Arbeit leistend verwenden.

## § 3. Die in den Gasmaschinen wirksamen Körper.

Wie erwähnt, besteht die zur Entzündung zu bringende Ladung aus einem Gemisch von atmosphärischer Luft und Brennstoffen. Die letzteren werden in zweierlei Formen mit der Luft gemischt:

1. in gasförmigem Zustande und
2. in fein verteiltem, tropfbarflüssigem Zustande.

Im letzteren Falle nennt man die Luft, wie bereits erwähnt, mit Brennstoff karburiert. Die Verwendung fester Brennstoffe in Staubform, Kohlenstaub, Mehlstaub usw. hat bis zur Gegenwart praktische Anwendung nicht gefunden. Man hat vielmehr nur gasförmige und flüssige Brennstoffe zur Anwendung gebracht.

### A. Die Brennstoffe.

#### a) Die gasförmigen Brennstoffe.

Dieselben sind für den Betrieb der Gasmaschinen vorzugsweise geeignet, und finden namentlich folgende kohlenwasserstoffhaltige Gase Anwendung: das Steinkohlenleuchtgas, das Generatorgas, das Hochofengichtgas, das Koksofengas, das Kraftgas oder Mischgas oder Dowsongas, auch Halbwassergas genannt, ferner das gereinigte Wassergas, das Holzgas, das Fettgas und seltener das Azetylen- und das Knallgas.

Für den Betrieb der Gasmaschine ausschlaggebend sind die folgenden beiden Hauptwerte eines jeden Gases: sein Heizwert und sein Preis.

Da alle vorgenannten Gase im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxyd enthalten, so bietet ihre Entzündung bei geeigneter Mischung mit Luft keine

Schwierigkeiten. Die Hauptfrage ist vielmehr immer die Menge des für eine Stunden-Pferdekraft erforderlichen Brennstoffs oder Gases und deren Preis.

Rechnet man, daß 1 PS = 75 mkg in der Sek. also $75 \cdot 60 \cdot 60 = 75 \cdot 3600 =$ 270 000 mkg in der Stunde entsprechen, so erhält man, da 1 W.E. 428 mkg entspricht, die zur Erzeugung von 1 Stunden-PS erforderliche Wärmemenge theoretisch zu

$$\frac{270\,000}{428} = 630 \text{ W. E.}$$

Diese Wärmemenge würde erforderlich sein, wenn die gesamte Wärme in Arbeit verwandelt werden könnte. Da in Wirklichkeit bei mittelgroßen Gasmaschinen nur 20 $^0/_0$ derselben in indizierte Arbeit verwandelt wird, so wird die wirklich erforderliche Wärmemenge $\frac{100}{20} = 5$ mal so groß sein müssen, als rund 3200 W.E. betragen. Kennt man daher den Heizwert eines Gases, so kann man hiernach den Gasverbrauch und, sobald man den Preis des Gases für 1 cbm ermittelt hat, die Betriebskosten lediglich für den Brennstoff berechnen. Wie im späteren ausgeführt werden wird, sind diese Betriebskosten jedoch nicht die einzigen, vielmehr sind zur genauen Beurteilung derselben noch andere Faktoren zu berücksichtigen. Als mittlere Heizwerte der genannten Brennstoffe kann man folgende annehmen:

| | | |
|---|---|---|
| Leuchtgas . . . . . | 5000— 5500 | W.E. für 1 cbm |
| Generatorgas . . . . | 1100— 1200 | „ „ 1 „ |
| Hochofengichtgas . . | 900— 1000 | „ „ 1 „ |
| Koksgas . . . . . | 3000— 5000 | im Mittel 4500 für 1 cbm |
| Dowsongas . . . . | 1100— 1250 | W.E. für 1 cbm |
| Azetylengas . . . . | 13300—13800 | „ „ 1 „ |
| Knallgas . . . . . | 2600— 3000 | „ „ 1 „ |
| Holzgas . . . . . | 3000— 3600 | „ „ 1 „ |

### b) Die flüssigen Brennstoffe.

Als Hauptvertreter dieser Klasse kommt in Betracht das Petroleum mit allen seinen Destillationsprodukten und zwar den Leichtölen oder leichtflüssigen Ölen, den Leuchtölen und den schweren Ölen. Dieselben unterscheiden sich alle durch ihren verschiedenen Wasserstoffgehalt, ihr verschiedenes spezifisches Gewicht und ihren verschiedenen Destillations- oder Siedepunkte. Die folgende Tabelle[1] läßt dieses ohne weiteres erkennen. Dieselbe lehrt, daß die verschiedenen Öle bei fast völlig unverändert bleibendem Kohlenstoffgehalt und abnehmendem Wasserstoffgehalt und daher zunehmendem Sauerstoffgehalt, also wachsendem spezifischen Gewicht, umgekehrt eine Abnahme des Heizwertes zeigen.

| Nr. | Bezeichnung | Spezifisches Gewicht bei 15° | 100 Teile enthalten | | | Heizwert für 1 kg W. E. | Verbrennungswärme (auf flüssiges Wasser bezogen) W. E. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff | | |
| 1 | Benzin . . . | 0,716 | 85,2 | 14,80 | — | 10359 | 11157 |
| 2 | Petroleum . . | 0,789 | 85,24 | 14,34 | 0,42 | 10335 | 11109 |
| 3 | „ . . | 0,796 | 84,76 | 14,09 | 1,15 | 10305 | 11066 |
| 4 | Solaröl . . . | 0,825 | 85,48 | 12,31 | 2,21 | 9988 | 10653 |
| 5 | Paraffinöl . . | 0,890 | 85,58 | 11,49 | 2,93 | 9836 | 10454 |
| 6 | „ . . | 0,915 | 85,42 | 11,33 | 3,25 | 9790 | 10440 |

[1] „Die Untersuchung von Brennstoffen" von Dr. LANGBEIN, Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, Heft 50, p. 1265.

Eine andere sehr interessante Zusammenstellung über die Zusammensetzung und Dichte des Petroleums und seiner Destillationsprodukte bei den verschiedenen Siedepunkten gibt Professor Öbbecke.[1] Nach ihm besteht das Erdöl aus einer Anzahl von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, unter denen die folgenden die wichtigsten sind:

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe (der Methan-Sumpfgas- oder Paraffinreihe $C_nH_{2n+2}$ angehörig),
2. Kohlenwasserstoffe des Azetylentypus ($C_nH_{2n}$),
3. Verbindungen der Benzolreihe ($C_nH_{2n-6}$).

In chemisch-technischer Beziehung liefern die Erdöle folgende Produkte:

| | | °C | spez. Gewicht |
|---|---|---|---|
| | **A. Leichtflüssige Erdöle:** | | |
| | 1. Petroleumäther | 40—70 | 0,65—0,66 |
| | 2. Gasolin | 70—80 | 0,64—0,667 |
| sogen. Petroleum-Sprit | 3. C-Petroleumnaphta (Benzin) | 80—100 | 0,667—0,707 |
| | 4. B-Petroleumnaphta | 100—120 | 0,707—0,722 |
| | 5. A-Petroleumnaphta | 120—150 | 0,722—0,737 |
| | **B. Leuchtöle:** | | |
| | Petroleum, Kerosin | 150—300 | 0,753—0,864 |
| | **C. Rückstände:** | | |
| | Teer | 300 u. höher | über 0,88 |

Aus diesem destillieren bei höherer Temperatur die schwereren Öle über und zwar:

| | |
|---|---|
| 1. Schmieröle (lubricating oil) | 0,7446—0,8508 |
| 2. Paraffinöle | 0,8588—0,959 |

Aus letzteren wird Paraffin und Vaselin gewonnen. Als Rückstand endlich bleibt in den Destillationsgefäßen

3. Koks

zurück.

In der Zeitschrift Moniteur du Petrole roumain vom 20. Mai 1904[2] ist eine Nomenklatur der Produkte des russischen Erdöls mitgeteilt, welche die kaiserlich russische Regierung in Einvernehmung mit der kaiserlichen technischen Gesellschaft in Bucka aufgestellt hat. Dieselbe unterscheidet die verschiedenen Destillationsprodukte, sowohl hinsichtlich ihrer spezifischen Gewichte, als auch ihrer Destillationstemperatur, ihrer Entzündbarkeit und ihrer Farbe, sowie endlich ihres Gefrierpunktes. Die folgende Tabelle, p. 130, gibt dieselben wieder.

Einer Eingabe der deutschen Erdölwerke an den Reichskanzler gelegentlich der Erneuerung der deutschen Handelsverträge im Jahre 1905 sind nachfolgende Mitteilungen über die Bedeutung der deutschen Erdölindustrie entnommen.[3]

Nicht weniger wie 29 Firmen befassen sich mit der Förderung und Raffinierung von rohem Erdöl. Neben den älteren Elsässer Werken und der bei Darmstadt gelegenen Gewerkschaft Messel machen hierunter natürlich die Hannoverschen Werke die größte Zahl aus. Die Produktion des Jahres 1904 an Rohöl wird auf 110 000 t geschätzt (im Vorjahre 62 680 t). Sie wird sich voraussicht-

[1] „Glück-Auf" 1900, p. 636 ff., über die Verbreitung und Produktion des Erdöls unter besonderer Berücksichtigung der für Deutschland wichtigsten Produktionsgebiete. — [2] Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen vom 23. Juli 1904, Serie 401. — [3] Journal für Gasbeleuchtung, 1905, p. 163, nach Zeitschrift für angew. Chemie, 1904, p. 1625.

| Nr. | Name | Spezifisches Gewicht | Destillationstemperatur | Entzündungstemperatur ° C | Farbe | Gefrierpunkt | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Rohpetroleum. . | | | 70 | | | liegt der Entzündungspunkt darüber hinaus, so ist derselbe in die Kategorien (s. u.) einzureihen |
| | **Leichte Derivate** | | | | | | |
| 2 | Petroleumäther Rigolen . . . . . | unter 0,700 | 80° | | | | |
| 3 | Leichtes Benzin . | 0,700—0,717 | | | | | enthaltend bis 5 % bei einer Temperatur über 100° C destill. Subst. |
| 4 | Schweres Benzin | 0,717—0,730 | | | | | enthaltend weniger als 5 % Substanzen, die über 100° destillieren |
| 5 | Ligroin. . . . . . | 0,730—0,750 | | | | | |
| 6 | Putzoil. . . . . . | 0,750—0,770 | | | | | |
| | **Allgemeines Lampenöl:** | | | | | | |
| 7 | Meteor. . . . . . | 0,806—0,810 | | 28 | 1—2 | | im Apparate ABEL PENSKI |
| 8 | Testefaß . . . . . | 0,820—0,823 | | 38 | 1—2 | | |
| 9 | Kerosin . . . . . | 0,815—0,826 | | 23 | 2,5 | | |
| 10 | Astralin . . . . . | 0,832—0,835 | | 40—45 | 2,5 | | |
| 11 | Pyronaphta . . . | 0,855—0,865 | | 98 | gef. | | |
| 12 | Gasöl . . . . . . | 0,865—0,885 | | 98 | | | |
| 13 | Solaöl . . . . . . | 0,885—0,895 | | 138 | | | Apparat MERTENS-PENSKI |
| | **Leichtes Schmieröl:** | | | | | | |
| 14 | Vaselinöl . . . . | 0,885—0,895 | | 130 | | | |
| 15 | Spindelschmieröl | 0,895—0,900 | | 150—185 | | | |
| 16 | Maschinenschmieröl . . . | 0,905—0,910 | | 185—215 | | — 10° | |
| 17 | Zylinderschmieröl | 0,911—0,920 | | 210—245 | | + 5° | |
| 18 | Viskosin Valvolin | 0,925—0,935 | | 290—310 | | | |
| 19 | Mazut zur Ölfabrikation . . . . . | 0,908—0,916 | | 160 u. darüber | | | |
| 20 | Heizstoff Mazut. | 0,895—0,935 und darüber | | 270 u. darüber | | | auf der Oberfläche als Rückstand des Petroleums gesammelt |

lich zusammensetzen aus 45 000 t leichteren Rohölen elsässischen und Wietzer (auch Holsteiner) Ursprungs, 64 000 t schweren Wietzer Rohöls und 1000 t Oelheimer Rohöls. Hieraus wurden hergestellt:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 350 t | Benzin . . . . . . | 100 kg | Mk. 20,00 | = Mk. | 270 000 |
| 12 960 t | Petroleum . . . . . | 100 „ | „ 17,00 | = „ | 2 203 000 |
| 15 710 t | Gas und Solaröl . . | 100 „ | „ 8,50 | = „ | 1 335 350 |
| 18 000 t | Spindel- und Vaselinöl | 100 „ | „ 14,00 | = „ | 2 520 000 |
| 32 840 t | Vulkanöle . . . . . | 100 „ | „ 20,00 | = „ | 6 568 000 |
| 648 t | Paraffin . . . . . | 100 „ | „ 50,00 | = „ | 324 000 |
| 6 750 t | Residuen . . . . . | 100 „ | „ 5,50 | = „ | 371 250 |
| 16 000 t | Asphalt . . . . . | 100 „ | „ 3,00 | = „ | 480 000 |
| | | | in Summa im Jahre 1904 | Mk. | 14 071 800 |

Die Rohöle erzielen je nach Qualität Preise zwischen Mk. 7,50 und Mk. 9,50 für 100 kg, die aufrecht erhalten werden müssen, wenn der Produzent noch mit Nutzen arbeiten will. Die Vulkanöle machen den größten Teil der Fertigprodukte aus; sie finden fast ausschließlich als Eisenbahnschmieröle Verwendung.

In neuerer Zeit findet zum Betriebe von Motorfahrzeugen, Lokomobilen, namentlich für die landwirtschaftliche Industrie, der Spiritus mannigfache Anwendung. Indessen ist der Preis desselben noch kein derartiger, daß er bei größerem Betriebe dauernd mit den billigen anderen Kohlenwasserstoffen Petroleum, Paraffinöl, Solaröl usw. konkurrieren könnte. Sein Heizwert schwankt zwischen 6800 und 7200 W.E. für 1 kg, also rund 5600 W.E. für 1 l reinen 100 % igen Alkohols, also für 80 % igen etwa 4500 W.E.

## B. Die atmosphärische Luft.

Zur Verdünnung der Brennstoffe und Bildung des zündfähigen Gemisches wird mit denselben atmosphärische Luft in bestimmtem Verhältnisse angesaugt und unterscheidet man hierbei zwischen der unteren und oberen Explosionsgrenze, d. h. der mindesterforderlichen Luftmenge zur Herstellung eines explosionsfähigen Gemisches und der noch zulässigen Maximalluftmenge oder Maximalverdünnung. Über diese Explosionsgrenzen von Gas- und Luftmischungen rühren eingehende Versuche her von Roszkowski, Kubierschky, Bunte & Eitner und Eitner & Trautwein. Eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten Werte gibt die folgende Tabelle:[1]

| Nr. | Stoff | Untere Explosionsgrenze | Obere Explosionsgrenze | Sauerstoff % bei der unteren Grenze | Kal. für cbm verbranntes Gas | Temperatur °C | Beobachtet von |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Azeton . . . . . | 2,7 | ? | 10,8 | 524 | 1440 | Kubierschky |
| 2 | Azetylen . . . . . | 3,8 | (40,0) | — | — | — | Bunte |
| 3 | Äthylalkohol . . . | 4,0 | ? | 12,4 | 614 | 1570 | Kubierschky |
| 4 | Äthyläther . . . . | 1,8 | 5,2 | 10,8 | 507 | 1390 | Kubierschky |
| 5 | Benzin . . . . . | 2,6 | 4,8 | — | — | — | Eitner |
| 6 | Benzol . . . . . | 1,4 | 4,7 | 10,5 | 486 | 1350 | Kubierschky |
| 7 | Benzol . . . . . | 3,1 | 6,3 | — | — | — | Eitner & Trautwein |
| 8 | Kohlenoxyd . . . | 14,3 | 74,6 | 7,2 | 470 | 1260 | Roszkowski |
| 9 | Kohlenoxyd . . . | 17,3 | 74,8 | — | — | — | Eitner & Trautwein |
| 10 | Leuchtgas . . . . | 7,0 | 22,6 | — | 360 | 1000 | Roszkowski |
| 11 | Leuchtgas . . . . | 8,0 | 19,0 | — | — | — | Eitner & Trautwein |
| 12 | Methan . . . . . | 6,0 | 13,0 | 12 | 576 | 1560 | Roszkowski |
| 13 | Methan . . . . . | 6,4 | 12,8 | — | — | — | Bunte |
| 14 | Methylalkohol . . . | 7,8 | (18,0 %) | 11,5 | 632 | 1560 | Kubierschky |
| 15 | Pentan . . . . . | 2,5 | 4,8 | — | — | — | Eitner & Trautwein |
| 16 | Schwefelkohlenstoff . | 4,1 | ? | 12,3 | 512 | 1380 | Kubierschky |
| 17 | Toluol . . . . . | 1,4 | — | 12,6 | 600 | 1590 | Kubierschky |
| 18 | Theoret. Wassergas . | 12,5 | 66,5 | — | — | — | Eitner & Trautwein |
| 19 | Wasserstoff . . . . | 9,5 | 64,7 | 4,8 | 293 | 870 | Roszkowski |
| 20 | Wasserstoff . . . . | 9,5 | 66,3 | — | — | — | Eitner & Trautwein |

Dieselbe zeigt zunächst, daß die absolut niedrigste untere Explosionsgrenze bei Benzol und Toluol mit 1,4 Volumprozenten liegt, die absolute höchste untere Grenze dagegen beim Kohlenoxyd mit 14,3 bezw. 17,3 Volumprozenten, während die oberste Explosionsgrenze ebenfalls beim Kohlenoxyd mit 74,8 Volumprozenten erreicht ist.

[1] Kubierschky, vergl. Sitzungsber. d. Vereins deutscher Chemiker, Bezirksverein f. Sachsen und Anhalt, über die Frühjahrsversammlung vom 22. Oktober 1900, p. 11.

Den geringsten Unterschied zwischen unterer und oberer Explosionsgrenze zeigt das Benzin und fast genau dasselbe Verhalten das Pentan, sie liegt zwischen 2,6 und 4,8 Volumprozenten, so daß der obere Wert kaum das doppelte des unteren ist. Den größten Unterschied zwischen unterer und oberer Explosionsgrenze zeigt dagegen der Wasserstoff, indem das obere explosionsfähige Mischungsverhältnis fast das Siebenfache des unteren beträgt, so daß Wasserstoff wohl als dasjenige Gas bezeichnet werden muß, welches innerhalb der weitesten Grenzen mit Luft gemischt explosionsfähig ist.

Für gewöhnlich rechnet man für Leuchtgas das Mischungsverhältnis von Gas zu Luft zu $^1/_7$—$^1/_{11}$, so daß in 1 cbm Ladung auf 1 Volumteil Gas 7 Volumteile Luft oder 12,5 Volumprozent Gas und 87,5 Volumprozent Luft im ersteren und 8,33 Volumprozent Gas bezw. 91,67 Volumprozent Luft im letzteren Falle kommen.

## § 4. Die wichtigsten Systeme der Gasmaschinen.

### A. Die Leuchtgas- und Generatorgasmotoren.

Während in der ersten Zeit nach der Erfindung der Gasmaschinen, namentlich für kleinere Motoren, häufig die stehende Anordnung gewählt worden war, da bei derselben einerseits die Kolbenreibung und Zylinderabnutzung eine gleichförmigere war, andererseits auch die Aufstellung und Anordnung der Maschine sowie der geringe Raumbedarf Vorteile bot, werden gegenwärtig die durch Leucht- und Generatorgase betriebenen Maschinen, da es sich meistens auch um größere Motorenanlagen handelt, nur noch liegend ausgeführt.

Die Anordnung einer einfachen, kleineren, liegenden Viertaktgasmaschine nach Ausführung der bekannten Gasmotorenfabrik Deutz in Köln-Deutz ist in den Figuren 80—81 abgebildet.

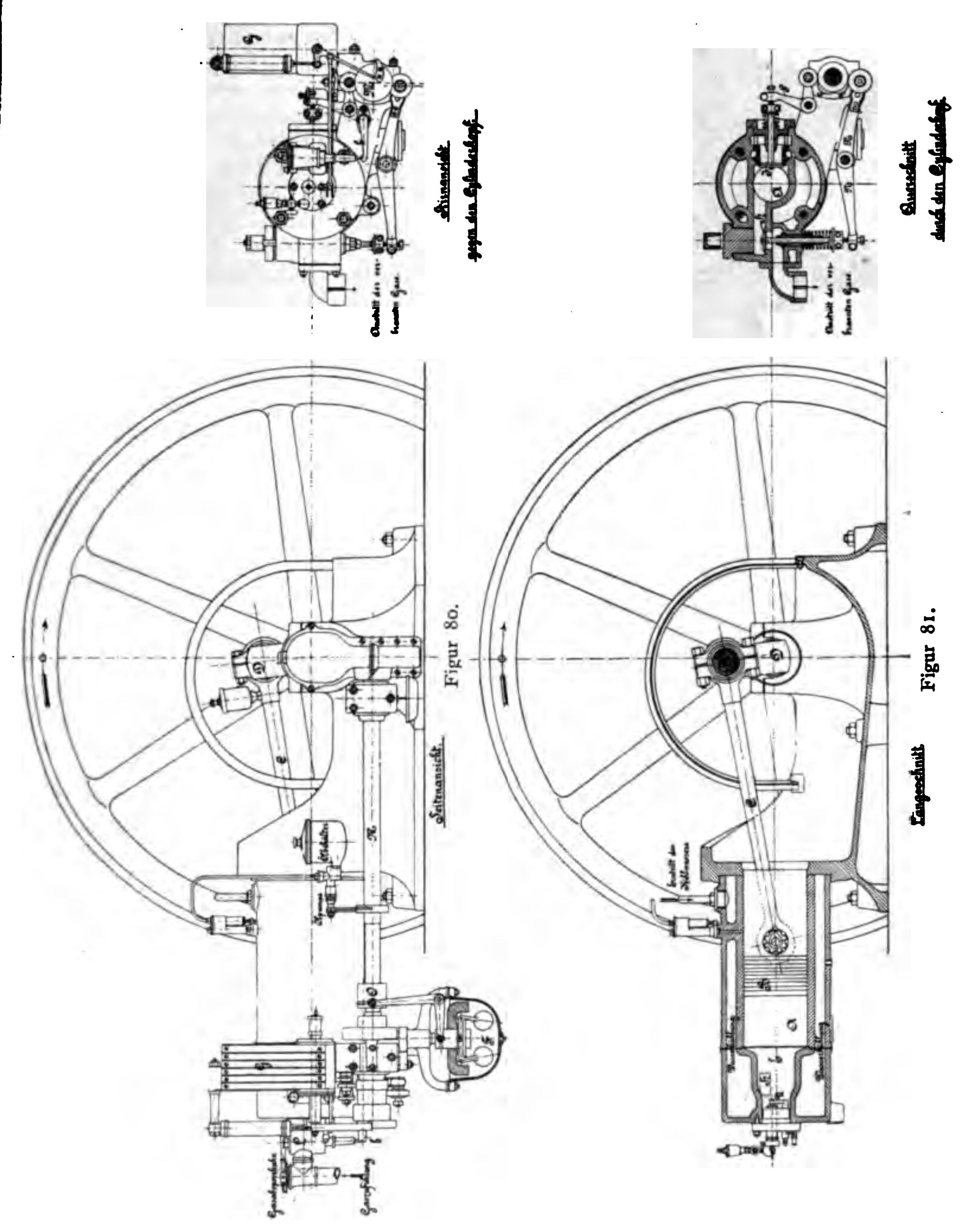
In dem einseitig geschlossenen Zylinder *A* werden plötzliche Verbrennungen eines Gasluftgemisches hervorgerufen, die den Kolben *B* vorwärts bewegen; dieser gibt die Kraft durch die Pleuelstange *C* und die Kurbel *D* an die Schwungradwelle ab und versetzt so das Schwungrad in Umdrehungen.

Die Steuerung der zu bewegenden Organe geschieht von der am Motor entlang geführten Steuerwelle *M* aus, welche die halbe Umdrehungszahl der Kurbelwelle hat und von dieser durch Schneckenräder geräuschlos angetrieben wird. Auf der Steuerwelle *M* sitzende Nockenscheiben wirken auf die Steuerhebel der einzelnen Ventile. Das Ausströmventil *H* wird durch Nocken *a* und Hebel *N* bewegt, das Einströmventil *J* durch Nocken *c* und Hebel *P*. Die Steuerung des Gasventils *L* erfolgt durch den Hebel *b* und die einen schrägen Nocken tragende Hülse *O*. Um eine gleiche Umlaufszahl bei den verschiedenen Belastungen der Maschine zu sichern, ist der Schwungkugelregulator *F* vorhanden. Derselbe verschiebt je nach Bedarf die Hülse *O* auf der Steuerwelle *M*, wodurch ein größerer oder kleinerer Hub des Gasventils *L* erfolgt und die zur Verbrennung kommende Gasmenge geregelt wird.

Die Zündung geschieht durch einen elektrischen Funken, der durch Unterbrechung eines elektrischen Stromes an der Stelle *U* im Raume *E* hervorgerufen wird. Der Strom wird im magnetelektrischen Zündapparat *G* erzeugt.

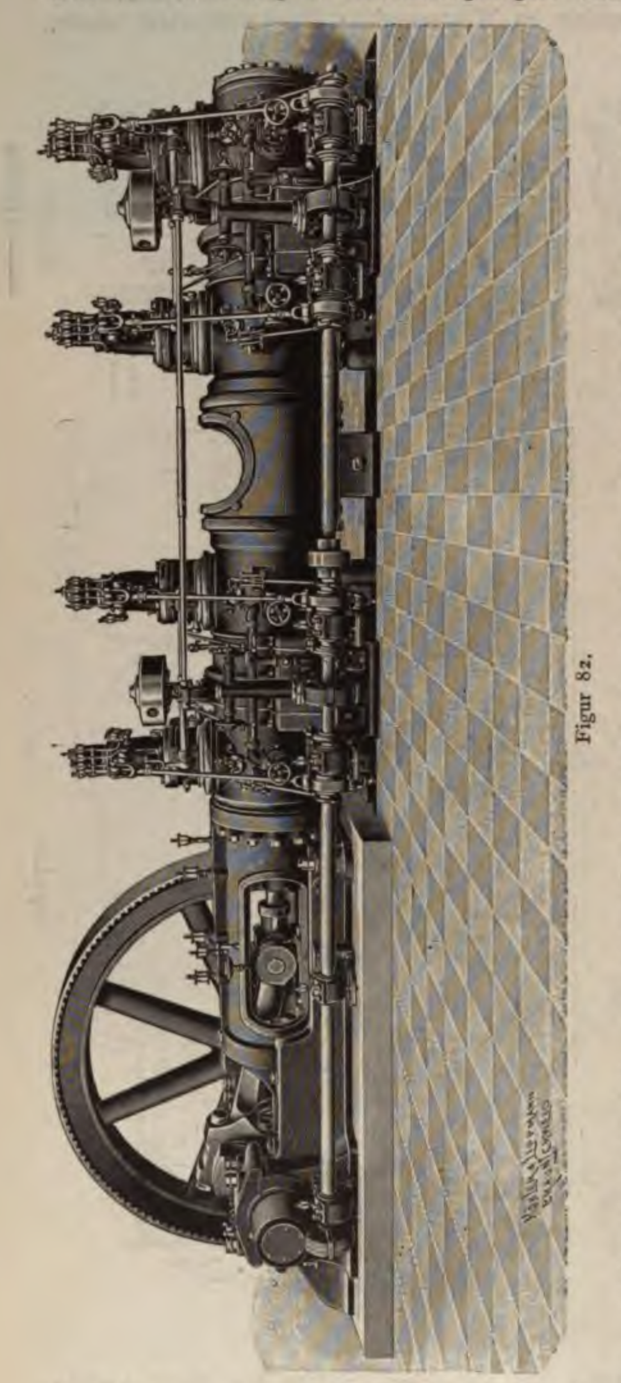
Die Anordnung einer größeren Maschine dieser Art derselben Firma für Generatorgasbetrieb mit zwangläufiger Ventilsteuerung und magnetelektrischer Zündung, wie dieselbe von der genannten Firma in neuerer Zeit in Größen von 120—300 PS gebaut wird, zeigt Figur 82. Hierbei sind zwei gleichgroße Zylinder einander gegenüber gestellt und arbeiten auf dieselbe Kurbelwelle, von welcher die gemeinschaftliche an der vorderen Seite der Maschinen parallel zur Zylinderlängsachse liegende Steuerwelle angetrieben ist, von welcher das Ventil und die Zündung betätigt wird. Für noch größere Leistungen werden zwei

solche Maschinen nebeneinander angeordnet, und das Schwungrad zwischen den beiden Maschinen angebracht. Der Brennstoffverbrauch solcher Maschinen beträgt, wie z. B. bei einer Maschine im Wasserwerk in Basel festgestellt wurde,




0,7 kg Koks für die PS-Stunde. Bei Versuchen, welche mit einer solchen Maschine von 150 Pferden und einem Heizgas von nur 700 W.E. (23 % CO, 4 % H, 3 % $CO_2$ und 70 % N) angestellt wurden, verbrauchte die Maschine 3,5 cbm für 1 PS-Stunde.

Die weitaus wichtigste Anwendung finden die Gasmaschinen in neuester Zeit zur Verwertung der Hochofengichtgase und Koksofengase in dem Großbetriebe in der Eisenhüttenindustrie als sogenannte Hochofengasmaschinen und Koksofengasmaschinen. Dieselben werden für diese Verwendung sowohl nach dem vorerwähnten Viertaktsystem, als auch nach dem Zweitaktsystem ausgeführt. Eine solche Viertaktmaschine jedoch doppelt wirkend für den Betrieb von Hochofengasen und andere Gase ist nach Ausführung der vorgenannten Firma in Figur 83 in äußerer Ansicht abgebildet. In seinem Äußeren weicht der doppeltwirkende Viertaktmotor von der bisher gebräuchlichen Gestalt der Gasmotoren vollständig ab, ist vielmehr in seiner Gesamtanordnung einer liegenden Ventildampfmaschine nicht unähnlich. Die Arbeitsprozesse vollziehen sich auf beiden Seiten des Kolbens nach dem OTTOschen Viertakt und dient der Kolben nur mehr als Dichtungsorgan und zur Aufnahme axialer Kräfte, während alle Seitenkräfte der Schubstange durch einen reichlich bemessenen Kreuzkopf aufgenommen werden. Außerdem ist der Kolben noch durch eine eigene hintere Geradführung der Kolbenstange entlastet.

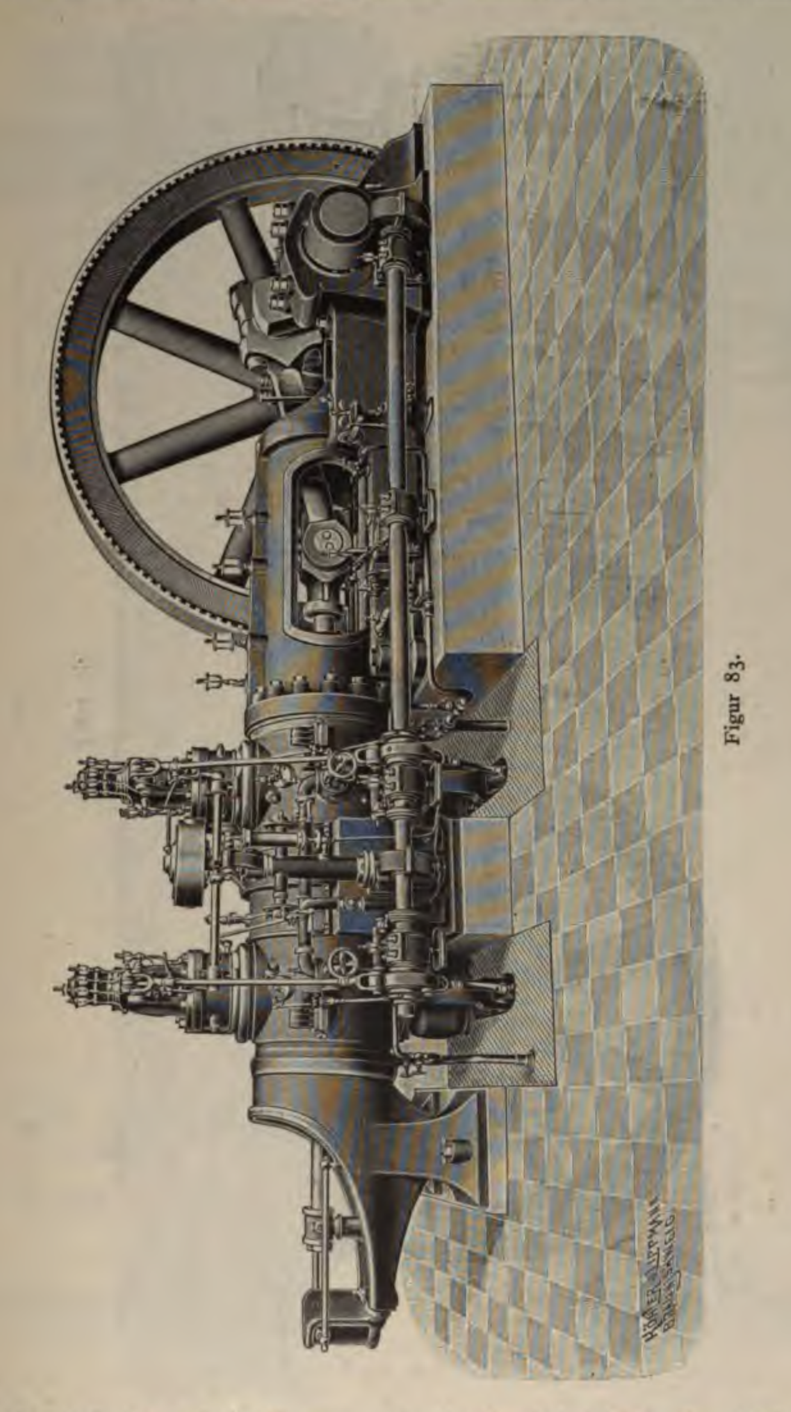


Figur 82.

An dem besonders kräftigen Gestell, das gleichzeitig die Kreuzkopfbahn aufnimmt, ist der Arbeitszylinder solide verschraubt und sicher zentriert, so daß die Achse der Gleitbahn und des Zylinders mathematisch in dieselbe Linie fallen und die Explosionsdrucke zentrisch aufgenommen werden.

Nach hinten ist der Zylinder durch einen einfachen Deckel verschlossen, nach dessen Wegnahme Kolben und Kolbenstange sich nötigenfalls bequem herausnehmen lassen, ohne daß es erforderlich wäre, irgend einen Teil der Steuerung auszubauen. Eine Zwillingsmaschine nach dieser Bauart zeigt Figur 84.

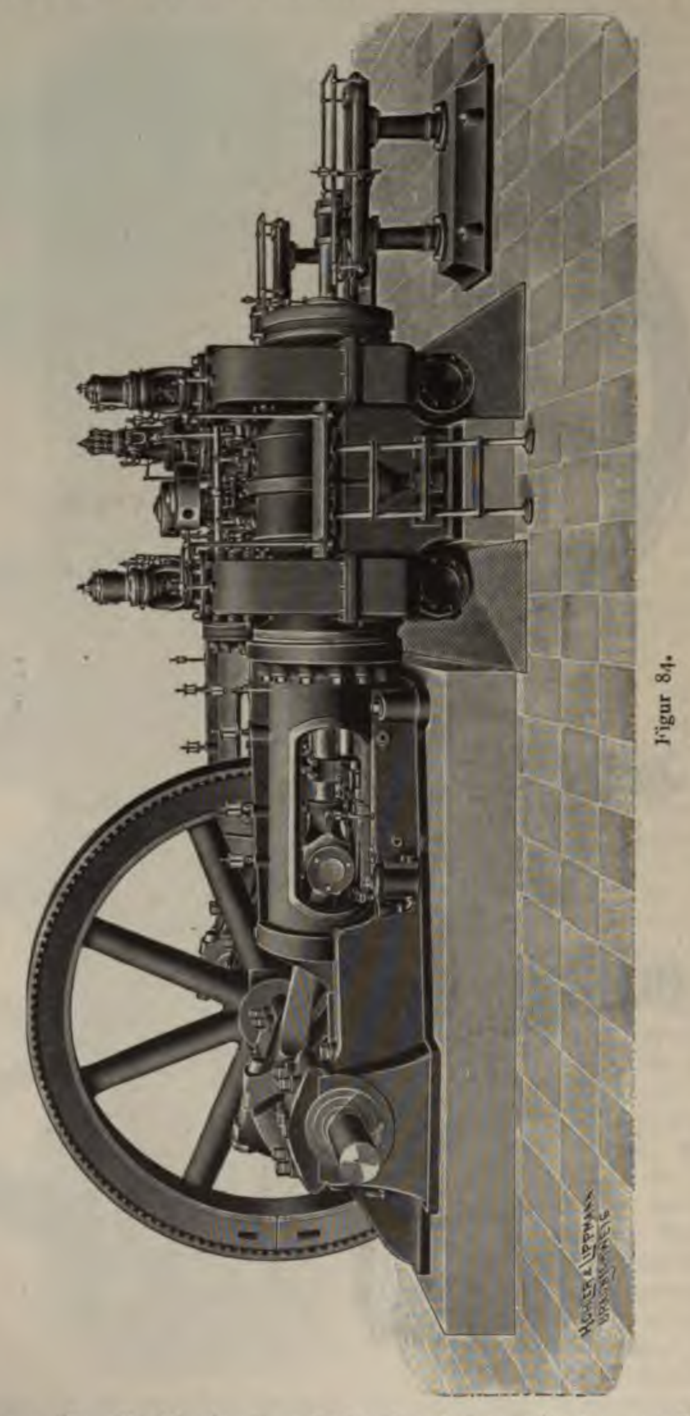
Eine Zweitaktmaschine nach dem System von Öchelhäuser ist in Figur 85 schematisch im Horizontalschnitt dargestellt, während Figur 86 den Querschnitt



Figur 83.

durch den Zylinder und die Steuerung für das Gemischeinlaßventil und Figur 87 die äußere Anordnung zweier solcher Maschinen für direkten Dynamobetrieb

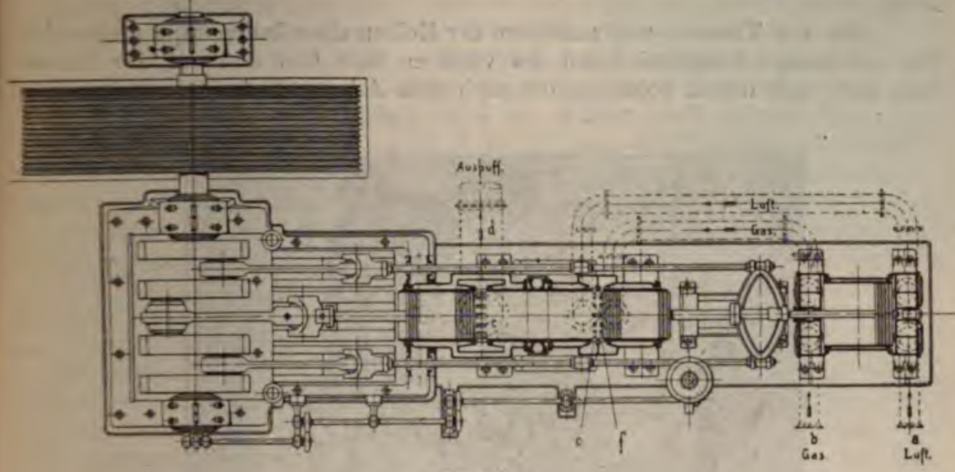
darstellt. Das Eigentümliche dieser Maschine besteht in folgendem. Der Arbeitszylinder ist ein an beiden Enden offenes Rohr, welches in seinem mittleren Teile



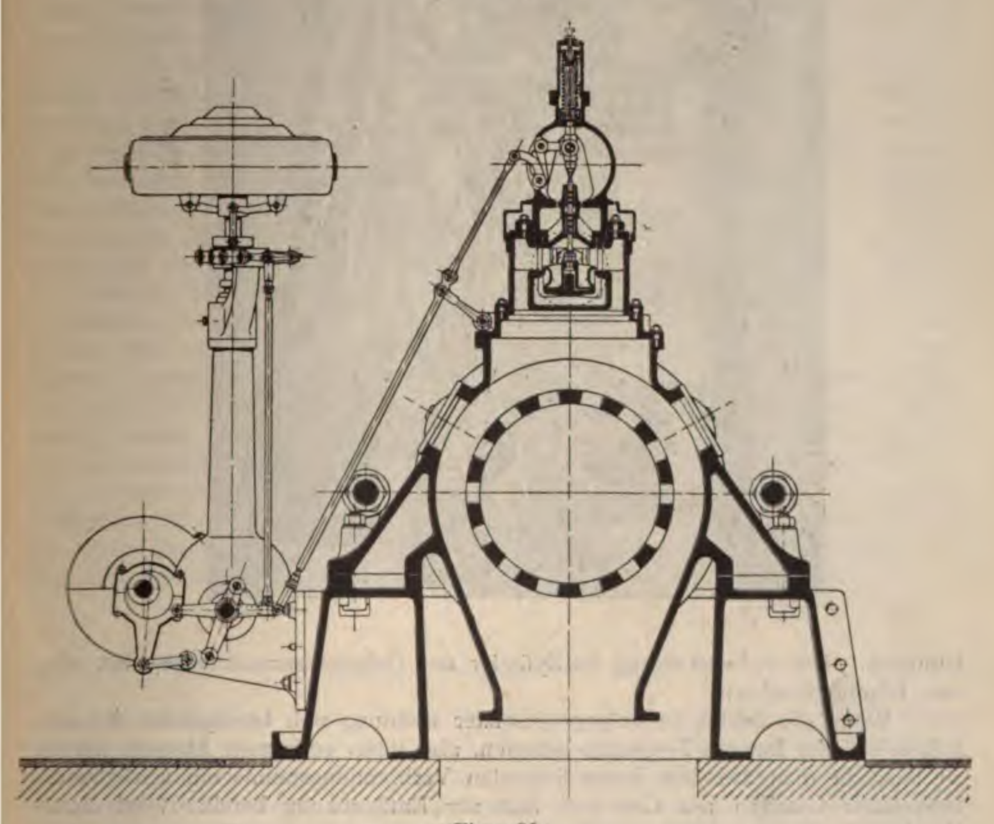
Figur 84.

Vorrichtungen für die Zündung und für das Anlassen besitzt, und in dessen Bohrung zwei sich gegeneinander bewegende Kolben arbeiten. Die Kolbenstange

des vorderen, der Kurbelwelle zugekehrten Kolbens ist mit dem mittleren Kurbelzapfen der kräftig ausgeführten Kurbelwelle durch Kreuzkopf und Pleuelstange



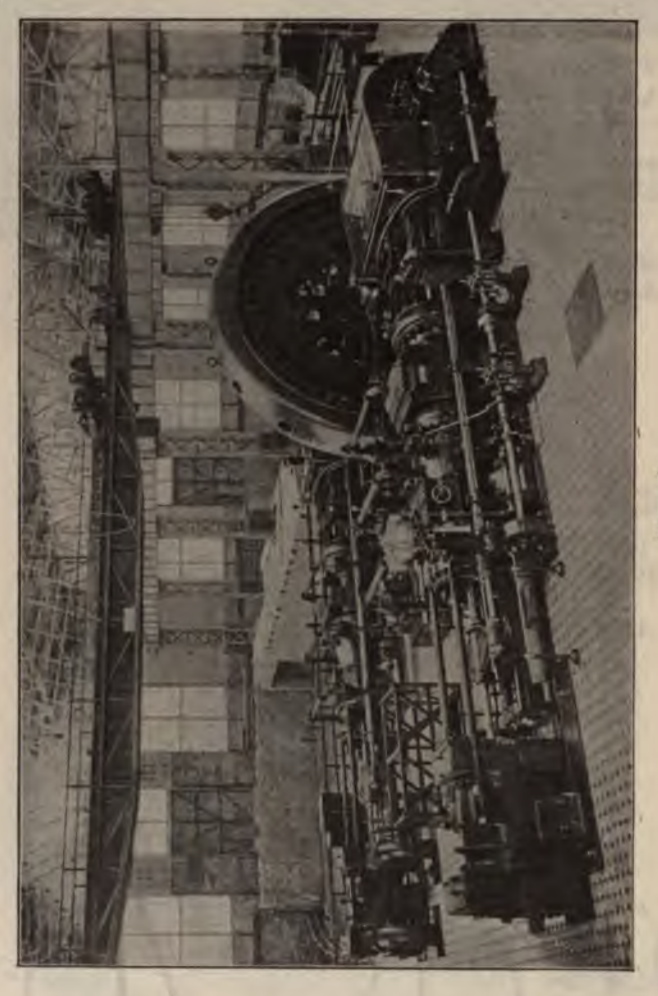
Figur 85.


Figur 86.

direkt gekuppelt, während der hintere Kolben mittels einer Traverse und zweier seitlichen Zugstangen in gleicher Weise auf die beiden seitlichen Kurbelzapfen

arbeitet, welche gegen den mittleren Zapfen um 180° versetzt sind. Die Kreuzköpfe nehmen alle Vertikalkräfte der Pleuelstangen auf und übertragen sie auf die Gradführungen, so daß die Zylinderlauffläche von ihnen vollständig verschont bleibt.

Von der Traverse wird außerdem der Kolben einer Ladepumpe angetrieben. Die Ladepumpe komprimiert auf der vorderen Seite Gas und auf der hinteren Seite Luft, und drückt beides in die nach dem Arbeitszylinder führenden Rohr-



Figur 87.

leitungen. Der Arbeitsvorgang im Zylinder des Öchelhäusermotors gestaltet sich nun folgendermaßen:

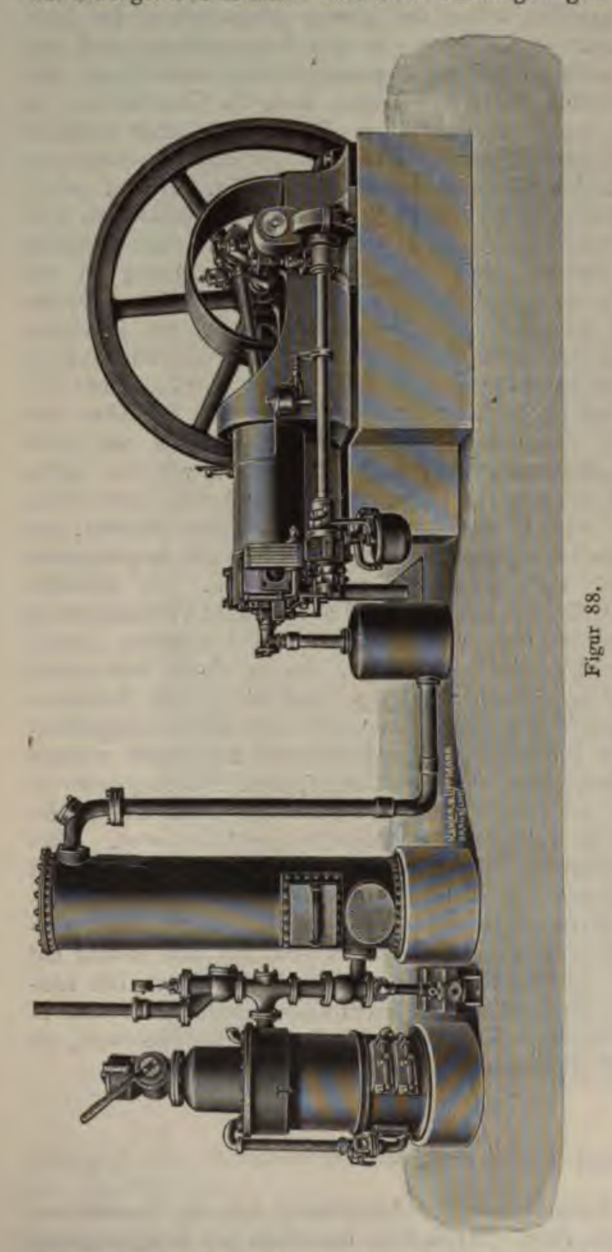
Wenn die beiden in entgegengesetzter Richtung sich bewegenden Arbeitskolben sich im inneren Totpunkte befinden, also ihren geringsten Abstand haben, so steht in dem zwischen ihnen liegenden Verbrennungsraume ein verdichtetes, brennbares Gemisch aus Gas und Luft zur Entflammung bereit. Wird dieses Gemisch durch den elektrischen Funken der Zündvorrichtung entzündet, so gehen die Kolben infolge der Druckzunahme arbeitverrichtend auseinander. Während dieses Arbeitshubes und des voraufgegangenen Kompressionshubes der beiden Motorkolben ist von der Ladepumpe die bei *a* angesaugte Luft und das bei *b*

angesaugte Gas in die Leitung nach dem Arbeitszylinder gelangt. Eine gewisse Strecke vor dem äußeren Totpunkte beginnt der vordere Kolben die Auspuffkanäle *c* freizulegen, so daß die Verbrennungsprodukte durch diese Schlitze nach der Auspuffleitung *d* entweichen, bis ihr Druck auf denjenigen der äußeren Atmosphäre gesunken ist. In diesem Augenblick öffnet der hintere Motorkolben die Luftschlitze *e*, es strömt frische Luft — Spülluft — in den Arbeitszylinder und fegt die in diesem noch übrig gebliebenen Verbrennungsprodukte vollends zu den Auspuffschlitzen *d* hinaus. Endlich öffnet der Kolben auch die Gasschlitze *f*, so daß nun zu gleicher Zeit Gas und Luft einströmen. Das sich bildende Gemisch drängt die vorher eingetretene Spülluft vor sich her, bis der Arbeitszylinder auf etwa 70 % seines Inhalts mit dem Gasluftgemisch angefüllt ist. Darauf gehen die beiden Motorkolben wieder nach dem inneren Totpunkt hin zusammen und verdichten das Gemisch. Im inneren Totpunkte erfolgt dann wieder die Zündung und das Spiel beginnt von neuem. Die elektrische Zündvorrichtung ist am mittelsten Teile des Arbeitszylinders angeordnet und wird zwecks größter Zuverlässigkeit an jedem Zylinder mehrfach ausgeführt. Sie besteht aus je einem magnetelektrischen Induktionsapparat und einem Unterbrecher, womit eine äußerst intensive Funkenbildung und sichere Zündung erreicht wird. Der Zeitpunkt der Zündung kann durch eine besondere Vorrichtung während des Betriebes von Hand verstellt werden. Zur Regulierung des Öchelhäusermotors auf Einhalten einer bestimmten minutlichen Umdrehungszahl ist in der von der Ladepumpe zum Gasmotor führenden Gasleitung ein Gasrücklaufventil angeordnet. Dieses Ventil wird durch die zwangläufige Ventilsteuerung, Patent König, gesteuert und läßt eine bestimmte, den jeweiligen Kraftschwankungen angemessene Menge Gas in die Saugleitung der Ladepumpe zurückströmen. Die erzielten Resultate sind so günstig, daß die mit nebenstehend abgebildeter Ventilsteuerung ausgerüsteten Öchelhäusermotoren sich sehr leicht parallel schalten lassen. Das Anlassen des Motors erfolgt mittels Druckluft, die in einem besonderen Kompressor erzeugt und in einem Behälter aufgespeichert wird. Die Anlaßvorrichtung am Motor besteht aus einem Rückschlagventil und einem Doppelsitzventil, das von der Steuerwelle automatisch angetrieben wird und durch welches die Preßluft, wie bei einer Dampfmaschine der Dampf, dem Arbeitszylinder in bestimmten Perioden zugeführt wird. Das Anlassen selbst geschieht nun in der Weise, daß nur das Absperrventil in der Druckluftleitung geöffnet wird. Alles andere besorgt der Motor selbsttätig. Nachdem die ersten Zündungen erfolgt sind, wird die Druckluftleitung wieder geschlossen und der Motor arbeitet selbstständig weiter. Die Steuerung des Anlaßventils wird darauf durch einen einfachen Handgriff abgestellt. Die Kühlung des Motors erstreckt sich sowohl auf den Arbeitszylinder als auch auf die Kolben und das Auspuffrohr. Die Einstellhähne für das zufließende Kühlwasser sind zentralisiert angeordnet und in der Nähe der ebenfalls zentralisierten Kühlwasserabflußstutzen untergebracht, so daß eine leichte Kontrolle und Bedienung aller Kühlleitungen möglich ist.

### Sauggeneratorgasmotoren.

Einen weiteren höchst bemerkenswerten Aufschwung hat die Verwendung der Gasmotoren in neuerer Zeit durch Verbindung derselben mit Sauggeneratorgasanlagen genommen, weil hierdurch die Verwertung sehr minderwertiger Brennstoffe ermöglicht worden ist, und andererseits gerade durch Anwendung dieser Anlagen ein außerordentlich billiger Betrieb erzielt werden kann. Dieselben beruhen im wesentlichen auf dem Prinzip der Druckgeneratorgas- oder Halbwassergasanlagen, bei denen durch Hindurchtreiben eines Dampfluftstromes durch eine glühende Kohlenschicht (meist mit Hilfe eines Dampfstrahlgebläses) ein unter

Druck stehendes Heizgas erzeugt wurde. Von diesen älteren Anlagen unterscheiden sich die Sauggeneratorgasanstalten durch den Fortfall des Dampfkessels und des Gasbehälters und durch Anordnung der Apparate in solcher Weise, daß das erzeugte Gas in ihnen stets unter einem geringeren als Atmosphärendruck stehen muß, weshalb bei diesen ein Austreten von Gas durch Undichtigkeiten unmöglich ist.



Figur 88.

Die Saugwirkung des Motors wird dazu benutzt, das zur Erzeugung des Gases notwendige Luft- und Dampfgemisch durch den Generator zu saugen, wie im folgenden an einer Anlage der Gasmotorenfabrik Deutz, Figuren 88 und 89, näher erklärt werden soll.

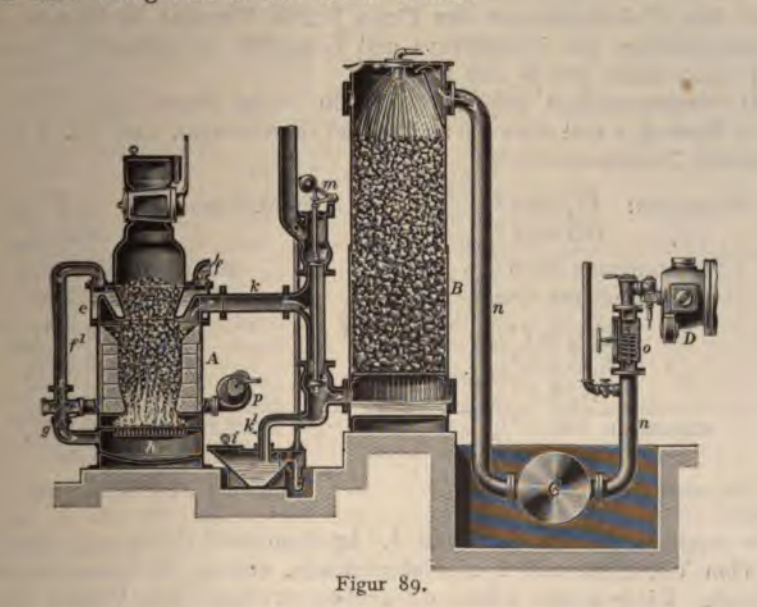
Die Sauggeneratorgasanlage besteht im wesentlichen aus dem Generator $A$, dem Skrubber $B$, dem Gastopf $C$ und dem Gasmotor, welche Apparate durch Rohrleitungen untereinander verbunden sind.

Der Generator wird durch einen zylindrischen, mit Anthrazit oder Koks gefüllten Schachtofen gebildet, welcher unten einen Rost, oben einen Fülltrichter mit Doppelverschluß für einen größeren Kohlenvorrat enthält. Der untere Teil des letzteren wird von einer mit Wasser gefüllten Verdampferschale umschlossen, welche teils durch die strahlende Wärme der Kohle, teils durch die abziehenden heißen Gase geheizt wird. Die Schale ist auf der einen Seite nach der Atmosphäre hin offen, auf der anderen Seite steht sie durch eine Rohrleitung mit dem sonst geschlossenen Aschenkasten des Generators in Verbindung.

Es sei angenommen, daß die Anlage im Betrieb, d. h. der Skrubber $B$ und die Rohrleitung mit Gas gefüllt und der Motor in vollem Gange ist. Bei jeder Saugperiode wird der Motor eine gewisse Menge Gas aus der Leitung absaugen und dadurch in derselben eine Depression hervorrufen; diese teilt sich zuerst dem Skrubber $B$, danach dem Generator $A$, dann durch dessen Kohlenschicht

den Aschenkasten *h* und schließlich durch das Verbindungsrohr der Verdampfungsschale mit. Infolgedessen tritt Luft von außen durch den Stutzen *f* in die Schale e, streicht über den heißen Wasserspiegel, reichert sich hier infolge Verdunstung des Wassers mit Wasserdämpfen an und gelangt mit diesen beladen durch das Verbindungsrohr $f^1$ in den Aschenkasten *h* und durch den Rost in die glühende Brennstoffsäule des Generators, wo durch den Sauerstoff der Luft die Kohle zu Kohlenoxyd verbrannt und der Wasserdampf von der glühenden Kohle in Wasserstoffgas und freien Sauerstoff zerlegt wird. Das noch heiße Generatorgas tritt dann durch ein Rohr in den Skrubber *B*, wo es ein mit Wasser berieseltes Koksfilter durchstreichen muß und dadurch gekühlt und gereinigt wird.

Vom Skrubber *B* fließt das Gas durch den kleinen Ausgleichtopf *C* dem Motor zu. Kurz vor Eintritt in diesen passiert es noch einen Teerabscheider *o*, so daß es fast völlig rein in den Motor kommt.




Figur 89.

Der Wasserspiegel in der Verdampferschale wird durch einen stetigen Zufluß und durch einen Überlauf auf gleichbleibender Höhe erhalten; das überlaufende Wasser tritt durch ein kleines Röhrchen in den Aschenkasten, wo es verdampft.

Die Stellung der einzelnen Teile beim Betrieb der Anlage ergibt sich aus obenstehender Abbildung. Die Ventilatorklappe 3 ist geschlossen, die Dampfluftklappe 1 geöffnet, die Abgasleitung durch den Ventilkegel 4 geschlossen, wodurch gleichzeitig der mit diesem durch eine Spindel fest verbundene Ventilkegel 5 die zum Skrubber führende Leitung geöffnet hält.

Bei Außerbetriebsetzung der Anlage wird der Generator vom Skrubber abgesperrt und mit der Außenluft in Verbindung gesetzt.

Es geschieht dies durch Umlegen des die Spindel bewegenden Gewichtshebels *m* in die gegenüberliegende Grenzlage und Öffnen der Luftklappe 2. Durch den entstehenden natürlichen Zug werden die Kohlen in schwacher Glut gehalten, so daß der Generator nach kurzem Anblasen wieder betriebsfähig ist. Die während solcher Betriebspausen entstehende geringe Gasmenge entweicht durch den Kamin.

Das Anfachen des Feuers zwecks erneuter Ingangsetzung des Generators geschieht durch einen Handventilator *p* mit Abschlußklappe 3.

Nach einer Blasezeit von 5—10 Minuten ist die Temperatur im Innern des Generators wieder so hoch, daß der Betrieb von neuem begonnen werden kann. Es werden sämtliche Organe in die vorstehend beschriebene Betriebsstellung gebracht und der Motor kann in Gang gesetzt werden.

Für gewöhnlich dient als Brennstoff Gaskoks oder Anthrazit. Ein Hauptvorzug gegenüber den Druckgeneratorgasanlagen besteht in dem Fortfall eines besonderen Dampfkessels, da die Dampferzeugung in der Wasserverdampfungsschale im oberen Teile durch die eigene Wärme des Generators erfolgt.

Das durch Anthrazit erzeugte Gas hat bei einem Heizwert des Anthrazits von etwa 8000 W. E. einen durchschnittlichen Heizwert von 1200—1300 W. E.

Häufig ist auch die Anwendung einer Generatorgasmotorenanlage in Verbindung mit einer Wassergasanlage.[1]

Bei dem Elektrizitätswerk der Firma Julius Pintsch in Fürstenwalde ist eine Wassergasanlage von Humphreys und Glasgow im Gebrauch zum Betrieb von zwei Gasmotoren von je 160 PS.

Die Wassergasanlage liefert durchschnittlich in einem Tage (10 Stunden) 4000 cbm Wassergas und etwa 3,5 mal so viel Generatorgas, also ca. 14 000 cbm, von folgender Zusammensetzung:

| Wassergas: | | Generatorgas: | |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 53,9 % | $H_2$ | 4,4 % |
| CO | 38,7 % | CO | 23,0 % |
| zusammen brennbares Gas | 92,6 % | zusammen brennbares Gas | 27,4 % |
| $CO_2$ | 1,7 % | $CO_2$ | 4,5 % |
| $H_2O$ | 2,5 % | $H_2O$ | 2,7 % |
| $N_2$ | 3,2 % | $N_2$ | 65,4 % |
| zusammen brennbares Gas | 100,0 % | zusammen brennbares Gas | 100,0 % |
| Heizwert | 2478 W. E./cbm | Heizwert | 975 W. E./cbm |

Die Ausbeute beträgt dabei aus 1,3 kg Brennstoff (Koks und gute Kesselkohle) 1 cbm Wassergas und 1 Pferdekraftstunde, erzeugt im Gasmotor mit dem Generatorgas. Diese Zahlen lassen die großen wirtschaftlichen Vorteile der Kombination einer Wassergaszentrale mit einer Gasmotorenanlage, welche das als Nebenprodukt auftretende Generatorgas verwertet, ohne weiteres erkennen.

## § 5. Die Ausnutzung der Wärme in den Gasmotoren.

Wie bei den Dampfmaschinen hat man auch bei den Gasmaschinen die indizierte oder Zylinderleistung Ni von der Bremsleistung Ne zu unterscheiden. Das Verhältnis der letzteren zur ersteren nennt man den mechanischen oder maschinellen Wirkungsgrad, also:

$$\eta_m = \frac{Ne}{Ni} \quad .$$

Hiervon zu unterscheiden ist der kalorische oder thermische Wirkungsgrad, welcher das Verhältnis der in indizierte Arbeit verwandelten Wärme zu der gesamten erzeugten Wärme darstellt. Um ein vollständiges Bild von dem Verbleib der Wärme, welche in der Gasmaschine erzeugt ist, zu erhalten, stellt man auf Grund

[1] Vergl. Bericht des Oberingenieurs Neumann der Deutzer Gasmotoren, Journ. f. Gasbel. 1901, Nr. 5.

von Versuchen eine sogenannte Wärmebilanz auf, in welcher zunächst die gesamte verfügbare Wärmemenge z. B. in einer Stunde, sodann die in indizierte Arbeit verwandelte Wärmemenge, ferner die in das Kühlwasser abgeführte Wärme, sowie endlich die in den Abgasen und durch Strahlung und Leitung der Maschine abgeführten Wärmemengen zusammengestellt werden.

Eine Zusammenstellung einiger Wärmebilanzen, welche durch Versuche an Hochofengasmaschinen gefunden waren, ist in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Wie man sieht, sind etwa 22—30 % der vorhandenen Wärme in indizierte Arbeit verwandelt worden, welche Werte als recht günstige bezeichnet werden müssen.

| Nr. | Datum und Ort der Versuche | Indizierte Leistung PS | Gas-verbrauch pro PS-Stde. cbm | Heizwert des Gases W. E. | Wärme-entwicke-lung pro PS-Stde. W. E. | davon in indizierte Arbeit % | davon im Kühl-wasser % | davon in den Abgasen usw. % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1898 10. & 20. Juli Seraing | 213,906 | 2,829 | 981 | 2775 | 22,73 | 24,09 | 53,18 |
| 2 | 1898 Oktober Differdingen | 79,0 | 2,28 | 940 | 2143,2 | — | — | — |
| | | 78,2 | 2,28 | 940 | 2143,2 | 29,7 | — | — |
| | | 79,5 | 2,25 | 936 | 2106 | 30,2 | 24,3 | 45,5 |
| | | 46,5 | 2,46 | 948 | 2332,1 | 27,4 | 20,7 | 51,9 |
| 3 | 1898 Dezember Johannishütte | 49,44 | 2,248 | 950 | 2135,6 | 29,82 | 33,01 | 37,17 |
| | | 46,97 | 2,226 | 968 | 2155,2 | 29,9 | — | — |
| | | 38,79 | 2,260 | 1003 | 2266,8 | 28,08 | — | — |
| | | 31,722 | 2,446 | 985 | 2409 | 27,00 | — | — |
| 4 | 1900 März Seraing | 789,89 | 2,544 | im M. 950 | 2416,8 | 26,1 | — | — |
| | | 786,16 | 2,556 | | 2428,2 | 26,1 | — | — |
| | | 746,21 | 2,337 | im M. 950 | 2220 | 28 | 53,1 | 18,9 |
| | | 886,48 | 2,334 | | 2217 | 28 | 50,6 | 21,4 |

Um für die Beurteilung der Ausnutzung der Wärme und die Berechnung des Wirkungsgrades einer Gasmaschine die erforderlichen Grundlagen zu finden, sind an der zu untersuchenden Maschine Messungen vorzunehmen und Versuche anzustellen, über deren Gang im wesentlichen das folgende zu bemerken ist. Die durch Messung vor den Versuchen festzustellenden Größen sind die folgenden:

1. Die Abmessungen der Maschine und zwar Zylinderdurchmesser, Kolbenhub, Hubvolumen, d. h. Produkt aus Kolbenfläche und Kolbenhub, Kompressionsraum, Durchmesser des Schwungrades und eventuell der Bremsscheibe, Länge des Bremshebels;
2. mittlere Zusammensetzung und mittlerer Heizwert des zur Verwendung gelangenden Gases oder Brennstoffes.

Die Maße der Maschine sind sowohl aus den Zeichnungen zu entnehmen als auch, falls irgend möglich, nach Öffnen der Maschine durch Messung zu kontrollieren. Der Inhalt des Kompressionsraumes wird meistens sowohl rechnerisch durch Berechnung aus der Zeichnung und aus den Messungen an der Maschine, als auch empirisch durch Ausfüllen desselben mit Wasser ermittelt.

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Brennstoffes geschieht durch chemische Analysen, des Heizwertes durch Berechnung aus denselben und mit Hilfe eines Kalorimeters.[1]

[1] In Deutschland wird hierzu fast nur das JUNKERSsche Kalorimeter verwandt.

Während der Versuche sind folgende Messungen zu machen:

1. Die Messung des Gasverbrauchs bezw. Brennstoffverbrauchs;
2. die Bestimmung des Heizwertes des Heizgases oder des flüssigen Brennstoffes, bei ersterem innerhalb gewisser Zeitintervalle, z. B. alle $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde;
3. die Bestimmung der effektiven Leistung der Maschine durch Bremsung;
4. die Bestimmung der indizierten Leistung der Maschine durch Indizieren, vor, während und nach den Versuchen sowie Kontrolle der Indikatorfedern;
5. die Ermittelung der Umdrehungszahl während der ganzen Versuchsdauer und der mittleren Umdrehungszahl in der Minute;
6. die Messung der folgenden Temperaturen zu Anfang und zu Ende des Versuchs, sowie, falls Änderungen zu erwarten sind, in gewissen Zeitintervallen
   a) der Temperatur des Kühlwassers beim Eintritt in den Zylinder,
   b) der Temperatur des Kühlwassers beim Austritt aus dem Zylinder,
   c) der Temperatur des Brennstoffes (Gases oder Brennöles),
   d) der Temperatur der Luft beim Eintritt in den Zylinder,
   e) der Temperatur der Abgase beim Austritt aus dem Zylinder,
   f) der Temperatur der Außenluft;
7. die Messung der Kühlwassermenge;
8. die Bestimmung der Zusammensetzung der Abgase mit Hilfe eines ORSATschen Apparats (nur für genaue, kalorimetrische Untersuchungen an der Gasmaschine erforderlich);
9. die Ablesung des Barometerstandes während des Versuchs.

Nach beendigtem Versuche sind folgende Berechnungen anzustellen:

1. Die Ermittelung der mittleren indizierten Leistung aus den Indikatordiagrammen unter Zugrundelegung des durch die Kontrolle der Indikatorfedern ermittelten, mittleren Maßstabes für die Diagramme und der mittleren Tourenzahl der Maschine;
2. die Ermittelung des maschinellen Wirkungsgrades (Verhältnis der gebremsten zur indizierten Leistung);
3. die Berechnung des Gesamtgasverbrauchs (einschließlich desjenigen für die Zündflamme oder der Flamme zur Erhitzung des Glührohrs, falls eine solche vorhanden);
4. die Berechnung des Gasverbrauchs (abzüglich des Gasverbrauchs für die Zündflamme) für eine effektive und für eine indizierte Pferdestärke, bezogen auf $0^0$ C und 760 mm Barometerstand;
5. die Berechnung der Wärmebilanz und zwar
   a) der in indizierte Arbeit verwandelten Wärme aus der indizierten Leistung und dem Gasverbrauch,
   b) der in das Kühlwasser abgeführten Wärme aus der Kühlwassermenge und der Temperatursteigerung desselben im Zylindermantel,
   c) der restierenden Wärme (in den Abgasen und durch Strahlung und Leitung verloren).

Soll die mit den Abgasen abgeleitete Wärme noch genauer ermittelt werden, so ist zunächst aus der Zusammensetzung des Gases und der Luftmenge die Menge der Abgase zu berechnen und aus der Temperatur der letzteren der Wärmeinhalt der Abgase zu bestimmen.

Mit ziemlicher Annäherung läßt sich jedoch auch ohne, daß man die Elementaranalyse des Leuchtgases auszuführen braucht, der Wärmeinhalt der Abgase berechnen, wenn man das spezifische Gewicht derselben (z. B. durch

Wägung eines genau abgemessenen Gasvolumens bei bestimmter Temperatur) bestimmt, sodann aus Zylinderinhalt, Abgastemperatur und Tourenzahl das minutliche Abgasvolumen und daraus endlich das Gewicht der Abgase berechnet.

Ein drittes Mittel zur Bestimmung der Abgasmenge wäre die Messung der Auspuffgeschwindigkeit mittels eines Anemometers oder eines Piezometers oder Wasserdruckanemometers. Aus derselben und dem Querschnitt des Auspuffrohrs läßt sich, falls die Messung genügend oft geschieht, mit ziemlicher Annäherung die Auspuffgasmenge berechnen. Aus letzterer, dem spezifischen Gewicht und der Temperatur ergibt sich sodann ohne weiteres der Wärmeinhalt der Abgase.

Ein Beispiel[1] möge die Vornahme solcher Untersuchungen erleichtern.

Eine im Viertakt arbeitende Gasmaschine, System OTTO-CROSSLEY, hatte folgende Abmessungen:

| | |
|---|---|
| 1. Zylinderdurchmesser | 0,241 m, |
| 2. Kolbenhub | 0,457 m, |
| 3. Hubvolumen | 20,85 l, |
| 4. Kompressionsraum | 8,32 l, |
| 5. Gesamtvolumen des Zylinders | 29,17 l, |
| 6. Verhältnis 4/3 | 0,4 . |

Die Versuchsergebnisse bezw. die durch Messung gefundenen Werte waren folgende:

1. Versuchsdauer 6 Stunden,
2. Touren in der Minute 160,1,
3. Anzahl der Verpuffungen in der Minute 78,4,
4. Mittlere aus den Diagrammen berechnete Nutzspannung 4,77 kg/qcm,
5. Stündliche Gasmenge ohne Zündflamme 9963 l,
6. Stündliche Gasmenge der Zündflamme 95 l,
7. Stündliche Gasmenge mit Zündflamme 10058 l,
8. Gastemperatur 20,1 °,
9. Gasdruck 34 mm Wassersäule,
10. Kühlwassermenge in der Stunde 323 kg,
11. Temperatursteigerung desselben 71,1 °,
12. Gebremste Leistung 14,95 PS.

Hieraus berechnen sich folgende Werte:

1. Die indizierte Leistung $N_i$.

Da die Kolbenfläche 456,17 qcm und die mittlere Nutzspannung 4,76 kg ist, so beträgt die Leistung, da in der Minute 78,4 Verpuffungen stattfanden

$$N_i = \frac{\overbrace{456,17 \cdot 4,77}^{\text{Druck}} \cdot \overbrace{0,457}^{\text{Hub}} \cdot 78,4}{60 \cdot 75} = 17,32 \text{ PS}_i \quad .$$

2. Der maschinelle Wirkungsgrad

$$\eta_m = \frac{14,95}{17,32} = 0,863 \quad .$$

3. Der stündliche Gasverbrauch, bezogen auf 1 $PS_i$ (einschließlich Zündgas)

$$G_{std} = \frac{10058}{17,32} = 580 \text{ l} \quad .$$

[1] Bericht v. SCHÖTTLER über Versuche von KENNEDY in Z. d. Ver. deutsch. Ingenieure 1889, p. 717 ff. nach Engineering 1889. 47. 175.

4. Desgleichen ausschließlich Zündflamme

$$G_{std} = \frac{9963}{17,22} = 575,2 \text{ l} \quad .$$

5. Desgleichen bezogen auf 1 effektive PS (einschließlich Zündflamme)

$$G_{std} = \frac{10058}{14,95} = 672,8 \text{ l} \quad .$$

6. Desgleichen bezogen auf 1 effektive PS (ohne Zündflamme)

$$G_{std} = \frac{9963}{14,95} = 666,4 \text{ l} \quad .$$

7. Die in indizierte Arbeit verwandelte Wärme.

Die indizierte Leistung betrug 17,32 PS. Da die einer PS entsprechende Leistung in der Stunde $N_0 = 75 \cdot 60 \cdot 60 = 270\,000$ mkg, die entsprechende Wärmemenge $= \frac{270\,000}{428} = 630$ W. E. beträgt, so sind zu obiger Leistung

$$Q_1 = 17,32 \cdot 630 = 10911,6 \text{ W. E.}$$

verbraucht.

Ein Kubikmeter des Versuchsgases hatte einen Heizwert von 5437 W. E.[1] Da in der Stunde im Zylinder 9,963 cbm verbrannt wurden, so betrug die ganze entwickelte und zur Verfügung stehende Wärmemenge $Q_0 = 9,963 \cdot 5437 =$ 54169 W. E., von welcher $\frac{10\,911,4}{54\,169} \cdot 100 = 20,14\,^0/_0$ in indizierte Arbeit verwandelt sind.

8. Die in das Kühlwasser abgeführte Wärme.

Die Kühlwassermenge betrug in der Stunde 323 kg, die Temperatursteigerung desselben 71,1°, so daß im ganzen $Q_2 = 323 \cdot 71,1 = 22965$ W. E. in dasselbe übergingen oder in $^0/_0$ der Gesamtwärme

$$\frac{22965}{54169} \cdot 100 = 42,39\,^0/_0 \quad .$$

9. Die mit den Abgasen abgeführte Wärmemenge.

Die Berechnung dieser Wärmemenge ist wesentlich umständlicher. Hierfür ist es erforderlich, die folgenden Werte zu bestimmen:

a) Die Zusammensetzung des Leuchtgases und der Verbrennungsprodukte;
b) die Temperaturen in den Hauptpunkten des Kreisprozesses mit Hilfe der Indikatordiagramme des Versuchs bezw. eines aus sämtlichen Diagrammen während der Versuchsdauer (den Beharrungszustand vorausgesetzt) zusammengesetzten mittleren Diagramms. Hierbei wird häufig zur Erleichterung der Berechnungen die Voraussetzung gemacht, daß die Temperaturen im Zylinder am Ende des Kolbensaughubs gleich der Temperatur des abfließenden Kühlwassers ist. Diese Annahme ist freilich nicht genau richtig, jedoch für angenäherte Berechnungen wohl zulässig;
c) die Berechnung der angesaugten Gas- und Luftmenge, sowie der entsprechenden Gewichtsmengen, des Gesamtgewichts, der Konstanten $R$ der Ladung und aus der Zusammensetzung der Abgase der spezifischen Wärmen derselben.

---

[1] In dem Originalaufsatz von SCHÖTTLER ist für den Versuch mit der Otto-Crossleymaschine der Heizwert $H$ zu 5573 angegeben, indessen ist für denselben die Zusammensetzung des Leuchtgases nicht mitgeteilt, so daß auch die Zusammensetzung der Abgase nicht ermittelt werden kann. Für die Darlegung des Ganges der Berechnung ist es gleich, ob der Heizwert von 5573 oder 5437 W. E. in die Rechnung gesetzt wird.

Hierbei ist zu beachten, daß die Ermittelung der angesaugten Luftmenge aus dem Hubvolumen und dem Volumen des Kompressionsraums nicht zulässig ist, da diese Berechnung zu erheblichen Fehlern führt, wie vielfach durch vergleichende Versuche festgestellt ist. Für genaue Messungen erscheint der einzige, wirklich richtige Resultate versprechende Weg zur Bestimmung der Luftmenge die Messung derselben mittels einer gut geaichten Luftuhr zu sein.

Für gewöhnlich wird bei der Wärmebilanz die durch die Abgase und die durch Strahlung und Leitung verlorene Wärme aus der Differenz zwischen der entwickelten Wärme und der Summe der in indizierte Arbeit verwandelten und der im Kühlwasser abgeführten Wärme berechnet.

Für das obige Beispiel ergibt sich daher die Summe der Wärme in den Abgasen und der durch Strahlung und Leitung verlorenen Wärme folgendermaßen.

Die gesamte Wärmemenge, welche in der Stunde entwickelt wurde, betrug $Q_0 = 54169$ W. E. In indizierte Arbeit wurden verwandelt $Q_1 = 10911{,}6$ W. E., im Kühlwasser wurden abgeführt $Q_2 = 22965$ W. E. Die restierende Wärme beträgt daher

$$Q_3 + Q_4 = 54169 - (10911{,}6 + 22965) = 20292{,}4 \text{ W. E.}$$

und man erhält folgende Bilanz:

| | W. E. | % |
|---|---|---|
| 1. Gesamte, in der Stunde entwickelte Wärme, $Q_0$ . . . | 54169 | 100 |
| 2. In indizierte Arbeit verwandelte Wärme, $Q_1$ . . . . | 10911,6 | 20,14 |
| 3. Im Kühlwasser abgeführte Wärme, $Q_2$ . . . . . . | 22965 | 42,39 |
| 4. In den Abgasen, durch Strahlung und Leitung abgeführte Wärme, $Q_3 + Q_4$ . . . . . . . . . . . . . . | 20292,4 | 37,47 |
| zusammen | 54169,0 | 100,00 |

Dieselbe gibt über die Hauptfrage, wieviel Prozent der gesamten disponiblen Wärme in indizierte Arbeit verwandelt sind, den erforderlichen Aufschluß. Über die Wärmevorgänge im Innern der Maschine dagegen gibt eine derartige Bilanz keinen Anhalt, und sind für die Beurteilung derartiger, mehr theoretisch-wissenschaftlicher Fragen genaue kalorimetrische Untersuchungen anzustellen.

### § 6. Brennstoffverbrauch und Betriebskosten der Gasmaschine.

Die Frage nach dem Brennstoffverbrauch und den hiermit zusammenhängenden Betriebskosten der Gasmaschine ist für die Beurteilung ihrer Konkurrenzfähigkeit mit anderen Motoren, namentlich aber mit den Dampfmaschinen, von der größten Wichtigkeit und ist es stets erforderlich, vor der Beschaffung einer Motorenanlage diese Frage eingehend zu prüfen. Für die Zwecke der chemischen Industrie sind allerdings die Dampfmaschinen, da sowohl der frische Dampf, als auch der Abdampf zu Heiz- und Kochzwecken benutzt werden kann, und daher der Dampfkessel häufig unentbehrlich ist, meist vorzuziehen. Indessen dürften sich Betriebsverhältnisse finden, in welchen namentlich im Hinblick auf die Vorzüge der größeren Einfachheit der Gasmaschine, der jederzeitigen Betriebsfertigkeit, des geringeren Raumbedarfes der Gasmaschine, der letzteren der Vorzug gegeben werden kann. Um sich jedoch ein klares Bild über die zu erwartenden Betriebskosten machen zu können, genügt es nicht allein, die Unkosten für den Brennstoffverbrauch festzustellen, vielmehr hat eine solche Betriebskostenberechnung auch die Amortisation und Verzinsung, die Unkosten für Wartung,

[1] Die nachfolgenden Ausführungen sind dem Lehrbuch des Verfassers „Die Gasmaschine", Leipzig, 1901, p. 116—121, entnommen.

Schmierung und Reparaturen der Maschine, sowie endlich den Kühlwasserbedarf mit in Rechnung zu setzen.

Bezüglich des Brennstoffbedarfes allein können folgende Werte angenommen werden.

Bei Leuchtgasmaschinen:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| für | Maschinen | bis | 10 | PS. | rund | 700 l | für | 1 | $PS_e$. |
| „ | „ | „ | 30 | „ | „ | 550 l | „ | 1 | „ |
| „ | „ | „ | 60 | „ | „ | 500 l | „ | 1 | „ |
| „ | „ | „ | 60 | „ | „ | 450—500 l | für | 1 | $PS_e$. |

Für Kraftgasmaschinen kann man etwa 0,5—0,7 kg Anthracit für 1 Stde. PS rechnen.

Für Benzin- und Petroleummotoren schwankt der Brennstoffverbrauch außerordentlich je nach der Größe der Leistung, indessen kann man hier als Mittelwert etwa 0,4 l Benzin für 1 indiz. Stde. PS. annehmen; für eingehendere Berechnungen sei auf folgende Werke verwiesen.[1]

Über die Bedeutung der Verbrennungskraftmaschinen für die Erzeugung motorischer Kraft hielt Prof. EUGEN MEYER, Charlottenburg, einen interessanten Vortrag auf der Naturforscherversammlung in Breslau im Jahre 1904. Nach einem Bericht in der Naturwiss. Rundschau[2] führte er folgendes aus: Beste Großdampfmaschinen verwandeln nur 13—15 % der in der Kesselkohle enthaltenen Wärme in Nutzarbeit, normale Dampfmaschinen mittlerer Größe nur gegen 10 %, und bei den Kleindampfmaschinen muß man sich sogar häufig mit 3—4 % Wärmeausnutzung begnügen. Erst durch die Anwendung überhitzten Dampfes erzielt man auch in kleineren Anlagen bis zu 15,3 %. Der Kolbendampfmaschine sind in neuerer Zeit zwei Gegner erstanden, die Dampfturbine und die Gaskraftmaschine. Die Dampfturbinen scheinen die Wärme nicht viel besser auszunutzen als die Kolbendampfmaschinen, aber es werden die Konstruktionen einfacher, die Anlagekosten kleiner, der Schmierölverbrauch geringer und die Regulierfähigkeit größer. Die geringe Wärmeausnutzung der mit Wasserdampf arbeitenden Maschinen ist in den thermodynamischen Gesetzen über die Umwandlung der Wärme in Arbeit begründet. Statt erst die Wärme der Verbrennungsgase im Kessel auf den Wasserdampf als Zwischenträger zu übermitteln, ist es nach den Gesetzen der Thermodynamik viel aussichtsreicher, die Verbrennungsgase selbst mit ihren hohen Anfangstemperaturen Ausdehnungsarbeit leisten und die Verbrennung daher im Motorenzylinder selbst erfolgen zu lassen. Dieser Forderung entsprechen die Gaskraftmaschinen (Gas-, Benzin-, Petroleum- und Spiritusmotoren).

Von der im Gase enthaltenen Wärme werden heutzutage in den besten Gasmaschinen bis zu 32 % in Nutzarbeit verwandelt, in kleineren Gasmaschinen von 10 PS. und selbst darunter noch über 25 %. Naturgemäß mußte die Gasmotorenindustrie bestrebt sein, das teuere Leuchtgas durch ein möglichst einfach und billig herzustellendes Gas zu ersetzen, und dies ist ihr durch die Erzeugung von Kraftgas oder Generatorgas gelungen. Allein für die wirtschaftliche und technische Bedeutung kommt es nicht sowohl auf die Wärmeausnutzung als solche, als vielmehr auf die dadurch bedingten Brennstoffkosten an. Der Gasmotor kann heute noch überall da keine Anwendung finden, wo man von einer Maschine verlangen muß, daß sie unter Belastung von selbst angeht und wo die Drehrichtung der Maschine geändert werden muß. Hinsichtlich der Brennstoffkosten wird dem Gasmotor der Wettbewerb mit der Dampfmaschine nicht leicht gemacht. Dieselbe Wärmemenge, aus Leuchtgas, Petroleum oder Benzin erzeugt,

[1] CHR. EBERLE, Die Kosten der Krafterzeugung, Halle a. S. 1898. Die neueren Kraft- · ihre Kosten usw., OTTO MARR, München, 1904, Oldenburg. V. IHERING, Die Leipzig, 1901, 8. Kap. — [2] **19.** 1904. p. 637, 649, 661.

ist in Deutschland im Mittel ungefähr 7—10mal teurer, als wenn sie aus der Kesselkohle selbst erzeugt würde. Die mit diesen Brennstoffen arbeitenden Maschinen konnten daher im allgemeinen nur die Kleindampfmaschinen verdrängen, die so sehr ungünstig hinsichtlich der Wärmeausnutzung arbeiteten. Trotz dieser Sachlage konnten sich in den letzten $2^1/_2$ Jahren Sauggasanlagen in Größen bis zu 50 und selbst bis zu 100 PS. zahlreich einführen und die Dampfmaschine sehr zurückdrängen, denn sie erweisen sich, nach Ansicht des Vortragenden, in den Brennstoffkosten und in den Gesamtkosten wirtschaftlicher als die Dampfmaschinen. Auch für größere Anlagen ist dies in vielen Fällen zutreffend. Immerhin war man hier zurückhaltender, da ja die Dampfmaschine in größeren Anlagen wirtschaftlicher arbeitet als in kleineren. Der mächtigste Ansporn zur Ausgestaltung der Großgasmaschine kam von seiten der Eisenhüttenindustrie. Das dem Hochofen entströmende Gichtgas ist noch brennbar. Die Hälfte davon wird zur Erhitzung des Gebläsewindes verwendet, die andere Hälfte wurde früher unter Dampfkesseln verbrannt. Bei einem Hochofen von 200 t täglicher Eisenerzeugnis können dabei höchstens 2500 PS. in der Dampfmaschine geleistet werden. Man kam im Jahre 1895 darauf, dieses Gas im Gasmotor zu verwenden und hat diesen Gedanken seither unter großen konstruktiven Schwierigkeiten, aber mit stetig wachsendem Erfolge verwirklicht. Bei der viel besseren Wärmeausnutzung der Gasmaschine gewinnt man aus demselben Hochofen 5000—6000 PS., also gegen 3000 PS. mehr als in der Dampfmaschine. Der Hochofen wird so zu einer gewaltigen Kraftzentrale, die nicht bloß das Hüttenwerk, sondern auch das Stahl- und Walzwerk mit Kraft versorgen kann. Zahlreiche Anlagen bis zu Maschinengrößen von 2000—3000 PS. (in Deutschland bis Oktober 1903 allein insgesamt 67 Maschinen mit zusammen 87 000 PS.) wurden schon ausgeführt oder sind in Ausführung. Auch die Verwertung der Koksofengase im Gasmotor gewinnt immer mehr Verbreitung. Ein aufs höchste erstrebenswertes Ziel wäre die Verwirklichung der Gasturbine. Würde es der Gasmotorenindustrie gelingen, gewöhnliche Kesselkohle in einfachen Apparaten zu vergasen, so wäre damit auf dem Wege der unbedingten wirtschaftlichen Überlegenheit der Verbrennungskraftmaschinen über die anderen Wärmekraftmaschinen viel getan.

4. Kapitel.

## Die Wasserkraftmaschinen.

Bei denselben wird die potenzielle Energie, welche einer bestimmten Wassermenge vermöge ihrer um eine bestimmte Höhe über dem Meeresspiegel liegenden Oberfläche innewohnt, mehr oder weniger vollkommen ausgenutzt. Denkt man sich z. B. einen Gebirgssee von bestimmter Breite, Länge und Tiefe, also bestimmtem Wasserinhalt, welcher an seiner tiefsten Stelle angebohrt und vollständig abgelassen werden soll, so wird das Wasser beim Niederfallen um eine bestimmte Höhe, das sogenannte Gefälle, imstande sein, eine bestimmte Arbeit zu verrichten. Theoretisch betrachtet ist das gesamte disponible Gefälle der Abstand zwischen dem Oberwasserspiegel des Gebirgssees und der Meeresoberfläche. Für eine bestimmte Wasserkraftanlage jedoch ist es niemals möglich, dieses gesamte Gefälle auszunutzen, es sei denn, daß der Gebirgssee sich unmittelbar in nächster Nähe des Meeresspiegels befände (Norwegen). In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse fast immer so, daß nur eine begrenzte Strecke des vorhandenen Gefälles für eine bestimmte Wasserkraftanlage zur Verfügung steht, und man bezeichnet dann den Höhenunterschied zwischen dem Oberwasserspiegel und der tiefsten Abflußhöhe, welche noch im Gebiete des Wasserberechtigten liegt, als das disponible Gefälle.

Die Wassermenge $Q$ wird gewöhnlich in cbm in der Sek. angegeben und da das Gewicht eines cbm Wassers = 1000 kg ist, so ist das Gewicht einer bestimmten Wassermenge $G = Q \cdot \gamma$, worin $Q$ die Wassermenge in der Sek., $\gamma = 1000$ kg das Gewicht von 1 cbm bedeutet.

Bezeichnet man ferner mit $H$ das disponible Gefälle in m und nimmt man an, daß das Wasser mit einer bestimmten Geschwindigkeit $c_1$ am Ende des Zuleitungskanales zur Wasserkraftmaschine in die letztere einströmt, und mit einer Geschwindigkeit $c_2$, nachdem es die Maschinen verlassen hat, in den Untergraben einfließt (beide Geschwindigkeiten in m/Sek.), bezeichnet ferner $H'$ das Nutzgefälle, d. h. den Höhenunterschied der beiden Wasserspiegel am Ende des Obergrabens oder Obergerinnes vor dem Motor und am Anfang des Untergrabens oder Untergerinnes direkt hinter dem Motor, so besteht die Beziehung $H = H' + \frac{c_1^2 - c_2^2}{2 \cdot g}$, während die verfügbare Arbeitsstärke $N$ sich ergibt aus der Gleichung $N = \frac{Q \cdot H \cdot 1000 \text{ kg}}{75}$ in PS., und die wirkliche Nutzleistung des Wassermotors sich berechnet aus der Gleichung $N_e = \eta \cdot N$, worin $\eta = \frac{N_e}{N}$ den Gesamtwirkungsgrad des Wassermotors oder der Wasserkraftmaschine bezeichnet.

Beispiel. Bei dem Wasserkraftwerk Etzel-Werk in Pfäffikon bei Zürich beträgt[1] die sekundliche Wassermenge $Q = 6{,}5$ cbm, das Gefälle 465 m. Bei einem Wirkungsgrad von $\eta = 75\,\%$ beträgt somit die Leistung dieser Wasserkraft:

$$N_e = \frac{\overbrace{6{,}5}^{\text{cbm}} \cdot \overbrace{1000}^{\text{kg}} \cdot \overbrace{465}^{\text{m}}}{75\ (\text{mkg})} \cdot \overbrace{0{,}75}^{\eta} = 65 \cdot 465 = 30225\ \text{PS}_e.$$

oder rund 30 000 PS., und zwar ist diese Leistung Tag und Nacht während des ganzen Jahres verfügbar.

Um die Leistung einer vorhandenen Wasserkraft zu ermitteln, müssen daher folgende zwei Werte bekannt sein, die Wassermenge in der Sek., welche zufließt und das disponible Gefälle.

Beide Werte lassen sich meist in einfacher Weise bestimmen; der erstere durch Messung, der letztere durch Nivellement.

Zur Bestimmung der Wassermenge können 3 Methoden angewandt werden.

1. Durch Ausfließenlassen des Wassers aus bestimmtem Querschnitt, welche Methode sich namentlich für kleinere Wassermengen eignet.
2. Durch Bestimmung der Wassergeschwindigkeit mit Hilfe von Instrumenten (Wassermessern oder Geschwindigkeitsmessern).
3. Durch Berechnung aus der Geschwindigkeit und dem Querprofil des Wasserlaufes.

Die letzte Methode eignet sich namentlich bei großen Wassermengen von größerem Wasserlaufe (Bäche und Flüsse).

Man sucht eine Strecke von möglichst gleichförmigem Querschnitt, auf welcher sich das Wasser möglichst lange genau geradlinig fortbewegt, Figur 90.

An verschiedenen Querschnitten $A$, $B$, $C$, $D$, $A_1$, $B_1$, $C_1$, $D_1$ wird durch Lotung an verschiedenen, in möglichst gleichem Abstand befindlichen Stellen, z. B. an den Punkten 1—6 in Figur 90, die Tiefe gemessen und danach der Querschnitt des Wasserlaufes an der bestimmten Stelle, z. B. in $A$, $B$ oder $CD$ ermittelt. Bezeichnet man nun mit $u_1$ die Geschwindigkeit des Wasserfadens im

[1] Z. d. Ver. d. Ing. 1904. Nr. 38. p. 1434.

Punkte 1 an der Oberfläche in der Linie $ef$ der vorigen Figur und $t_1$ die Tiefe in diesem Punkte, so ist die wirkliche Geschwindigkeit des Wassers $c_1$ an dieser Stelle zu berechnen aus der Gleichung:

$$c_1 = \frac{1 + 0{,}15 \cdot \sqrt{t_1}}{1 + 0{,}225 \cdot \sqrt{t_1}} u_1 .$$

In derselben Weise sind die Geschwindigkeiten in den Abständen 2, 3, 4, 5 usw. zu messen und zu berechnen und erhält man daraus die mittlere Geschwindigkeit $c_m$ angenähert aus der Gleichung:

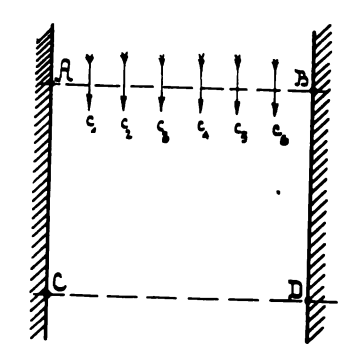
$$c_m = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \ldots . c_6}{6} .$$

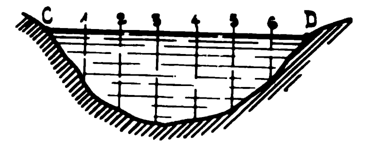
Die Oberflächengeschwindigkeit $u_1$ usw. wird gemessen, indem man einen Schwimmkörper beobachtet bei seinem Durchgange durch den Querschnitt $AB$ bezw. $CD$, deren Abstand genau gemessen ist, z. B. = 20 m beträgt. Ist die Zeit, welche der Schwimmkörper von $AB$—$CD$ gebraucht = 16 Sek., so ist die Geschwindingkeit:

$$u_1 = \frac{20}{16} = 1{,}25 \text{ m/Sek.}$$

Derselbe Versuch ist mehrfach zu wiederholen und aus allen Zahlen der Mittelwert zu nehmen. Als Schwimmkörper können Schwimmkugeln mit einem Signalfähnchen, leere Flaschen, Holzstücke usw. verwandt werden. Genauere Werte ergeben die Wassermessungen mit Instrumenten zur Bestimmung der Wassergeschwindigkeit, insbesondere dem WOLTMANNschen Flügel und anderen, auf welche weiter einzugehen zu weit führen würde.

Einige weitere Angaben über die Gefälle- und Wassermengenbestimmung mögen noch folgen.




Figur 90.

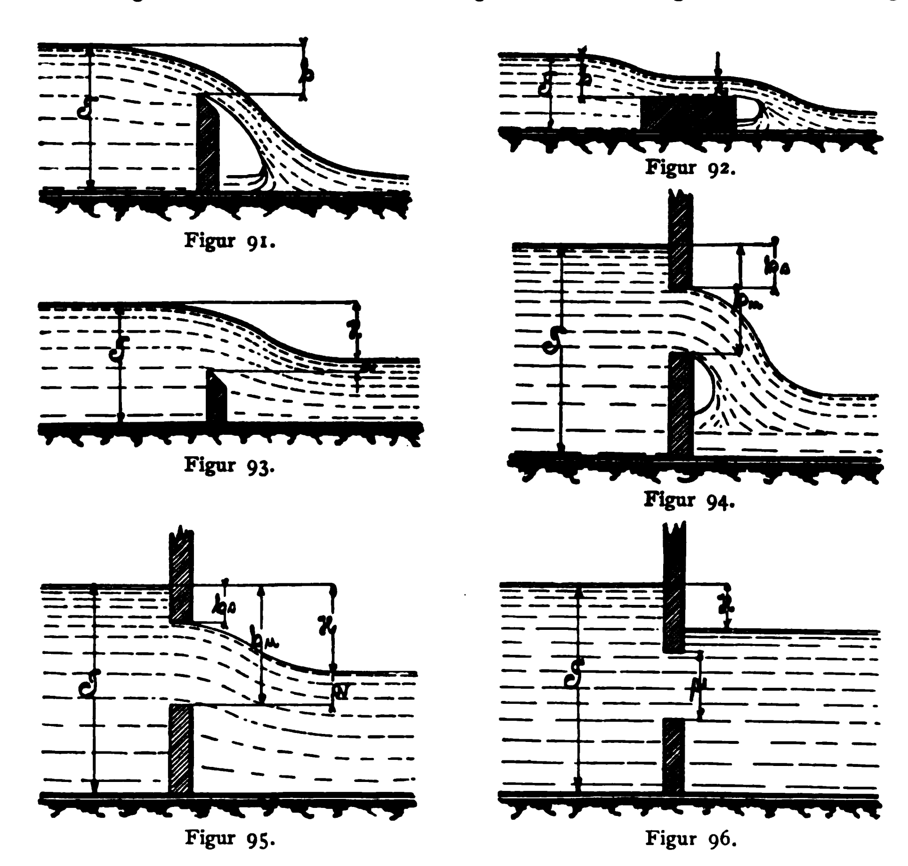
a) Gefällemessung.[1]

Das vorhandene Gefälle läßt sich in den meisten Fällen ziemlich einfach bestimmen mittels Senkblei und Wasserwage oder mittels des Nivellierinstrumentes. Muß das Gefälle erst auf einer längeren Strecke gewonnen werden, so ist von dem Höhenunterschied zwischen Oberwasserspiegel und Unterwasserspiegel noch das notwendige Grabengefälle in Abzug zu bringen, das um so größer wird, je geringer die Grabendimensionen im Verhältnis zur Wassermenge, je höher also die Wassergeschwindigkeit gewählt wird. Im allgemeinen wird eine Grabengeschwindigkeit von 0,5—0,8 m pro Sek. zulässig sein, bei sehr kleinen Wassermengen ist dieselbe noch geringer zu wählen. Bei größeren Veränderungen des Gefälles ist dasselbe bei verschiedenen Wasserständen zu bestimmen. Dies wird in einfacher Weise so bewerkstelligt, daß man am Oberwasserspiegel und am Unterwasserspiegel z. B. je einen Merkpfahl anbringt und, nachdem das Gefälle für irgendeinen Wasserstand festgelegt ist und die entsprechenden Marken an den Pfählen gemacht sind, die Veränderungen der Wasserspiegel bei verschiedenen Wasserständen beobachtet und notiert.

[1] Nach Mitteilung der Firma H. QUEVA & Co. in Erfurt, Maschinenfabrik und Eisengießerei. Katalog 7. Ausg. p. 3—5.

## b) Wassermessung.

Viel schwieriger als die Gefällemessung gestaltet sich die Messung der sekundlich zufließenden Wassermenge. Dieselbe kann auf dreierlei Weise erfolgen: mittels Schwimmer, mittels Überfall- oder Spannschützen oder mittels des WOLTMANNschen Flügels, andere Arten der Messung kommen im allgemeinen nicht in Frage. Die Messung mit dem WOLTMANNschen Flügel, durch welche die mittlere Geschwindigkeit an irgendeinem Grabenquerschnitt bestimmt wird, die dann mit dem Grabenquerschnitt multipliziert die sekundlich durchfließende Wassermenge ergibt, ist stets durch einen Fachingenieur vorzunehmen; ihre Beschreibung kann daher hier übergangen werden; sie wird überall da angestellt, wo die übrigen Verfahren zur Bestimmung der Wassermenge mehr oder weniger



Figur 91. Figur 92. Figur 93. Figur 94. Figur 95. Figur 96.

versagen, namentlich bei sehr großen Wassermengen, bei Messung direkt im Flußlauf usw.

Den geringsten Anspruch auf Genauigkeit hat die Wassermessung mittels Schwimmer, doch können mit Hilfe derselben der Lieferantin des Wassermotors unter günstigen Umständen Angaben gemacht werden, die für die Berechnung der Turbine ausreichend sind, namentlich dann, wenn die Schwimmermessung in einem sehr gleichmäßigen Teil des Gerinnes oder Flußlaufes vorgenommen werden kann. Man steckt sich dann an diesem Gerinne eine bestimmte Strecke (bei geringeren Wassergeschwindigkeiten von ca. 10 m, bei größeren Geschwindigkeiten von ca. 20—30 m) ab und beobachtet, innerhalb welcher Zeit irgendein Schwimmer, der im mittleren Stromstrich schwimmt, die Strecke durchläuft. Um die Zeit genau

beobachten zu können, ist es nötig, den Schwimmer ein Stück vor der abgesteckten Strecke in den Flußlauf zu senken, eventuell zu werfen. Wenn nun der Schwimmer z. B. die Strecke von $s = 15$ m in $t = 24$ Sek. durchläuft, so ist die mittlere Geschwindigkeit des Schwimmers $v = \frac{s}{t} = \frac{15 \text{ m}}{24 \text{ Sek.}} = 0{,}625$ m pro Sek. Soll bei breiteren Flußläufen eine etwas größere Genauigkeit der Messung erzielt werden, so ist es gut, wenn man den Schwimmer in verschiedenen Abständen vom Ufer schwimmen läßt, so daß ein Mittelwert der Oberflächengeschwindigkeit gefunden werden kann. Zur Berechnung der Wassermenge sind außer den Angaben über den Wasserquerschnitt an der Messungsstelle (bei ungleichförmigem Flußbett einige Querschnitte) noch solche über die Beschaffenheit des Flußbettes, ob Holzgerinne, Gerinne aus Ziegelsteinen oder Bruchsteinen, Kiesbett usw. zu machen, weil hierdurch das Verhältnis der mittleren Wassergeschwindigkeit zur Oberflächengeschwindigkeit besonders bei geringerer Wassertiefe wesentlich beeinflußt wird. Da hierbei auch noch der herrschende Wind und die Krümmung des Flußbettes eine Rolle spielen, so ist leicht einzusehen, daß ein großer Genauigkeitsgrad der Messung in vielen Fällen nicht zu erwarten ist.

Genauer wird die Messung bei Anwendung einer Spannschütze oder eines Überfallwehres, doch ist es dabei wie bei der Schwimmermessung nötig, daß der Turbinenfirma möglichst erschöpfende Angaben über die Verhältnisse, unter denen die Messungen vorgenommen wurden, gemacht werden.

Im folgenden möge an einigen Skizzen gezeigt werden, welche Maße zur Berechnung der Wassermenge nötig sind.

Die obigen Typen von Überfällen und Durchlässen sind dem Ingenieur-Taschenbuch „Hütte“ entnommen und stellen die wichtigsten vorkommenden Anordnungen dar. Außer den Maßen der mit Buchstaben versehenen Maßlinien sind dann noch die Breite des Überfalles oder Durchlasses $b$ und die Breite des Zuflußgrabens $B$ anzugeben, ferner auf welchen Seiten eine Einschnürung des Wasserstrahles durch vorspringende Kanten erfolgt, ob die Kanten scharfkantig sind. Bei Überfällen (Figur 91, 92 und 93) ist darauf zu achten, daß der Raum unterhalb des Wasserstrahles mit der Atmosphäre in Verbindung bleibt.

Ausführliche Versuchsreihen in größerem Maßstabe wurden angestellt bei vollkommenen Überfällen nach Figur 91 durch Professor FRESE, der in seiner Abhandlung über die Versuche in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure Jahrgang 1890, p. 1285 und folgende eine ausführliche Beschreibung und Zusammenstellung der Versuche zugleich mit den Resultaten früherer Versuchsansteller bringt.

Eine kleine tabellarische Zusammenstellung zur Bestimmung der Wassermenge durch Überfälle, wie sie unter Umständen leicht herzustellen sind, möge in folgendem Platz finden. Dieselbe ist nach den von Professor FRESE entwickelten Formeln zusammengestellt, doch ist zu bemerken, daß die Tabellenwerte nur für die darin berücksichtigte Anordnung volle Geltung haben.[1]

I. Tabelle

der Wassermengen in cbm pro Sekunde bei vollkommenen Überfällen ohne seitliche Einschnürung bei 1 m Überfallbreite und 1 m breitem Zuflußgraben.

Höhe der Schütze $T - h = 400$ mm (siehe Figur 91).

Bei dieser Messung ist darauf zu achten, daß der Raum unter dem Wasserstrahl eventuell durch seitliche Luftzufuhr mit der Atmosphäre genügend in Verbindung steht.

[illegible] cbm pro Sekunde

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] | 100 | 120 | 140 | 160 |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible]0516 | 0,0605 | 0,0788 | 0,1005 | 0,1235 |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | 260 | 280 | 300 | 320 | 340 |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] | 0,2640 | 0,2970 | 0,3310 | 0,3670 | 0,4040 |
| [illegible] | [illegible] | [illegible]20 | 440 | 460 | 480 | 500 | |
| [illegible] | [illegible] | [illegible]5635 | 0,6140 | 0,6610 | 0,7060 | 0,7545 | |

II. Tabelle

[illegible] Sekunde bei vollkommenen Überfällen mit seit[illegible] Überfallbreite, 5 m Breite im Zuflußgraben und 400 mm Schützenhöhe

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| [illegible] | [illegible] | 140 | 160 | 180 | 200 | 220 | 240 |
| [illegible] | [illegible] | [illegible]0945 | 0,1152 | 0,1372 | 0,1600 | 0,1840 | 0,2090 |
| [illegible] | [illegible] | 300 | 320 | 340 | 360 | 380 | 400 |
| [illegible] | [illegible] | 0,2904 | 0,3196 | 0,3495 | 0,3805 | 0,4120 | 0,4435 |
| | 420 | 440 | 460 | 480 | 500 | | |
| | [illegible] | 0,5115 | 0,5460 | 0,5810 | 0,6180 | | |

[illegible] der Wirkungsweisen des Wassers in den Wasserkraft[illegible] kann man folgende Unterscheidungen machen.

## 1. Reine Gewichtswirkung,

[illegible] wird durch eine bestimmte niedersinkende Wassermenge ein fester [illegible] in senkrechter Richtung niederbewegt oder um eine Drehachse gedreht in[illegible] Übergewichtes der mit Wasser gefüllten Behälter, Zellen, Kübel usw. [illegible] Kübel.

## 2. Hydrostatischer Druck.

[illegible] demselben wird durch den auf einen Kolben wirkenden Wasserdruck [illegible] hohen Wassersäule der Antrieb der Maschine bewirkt.

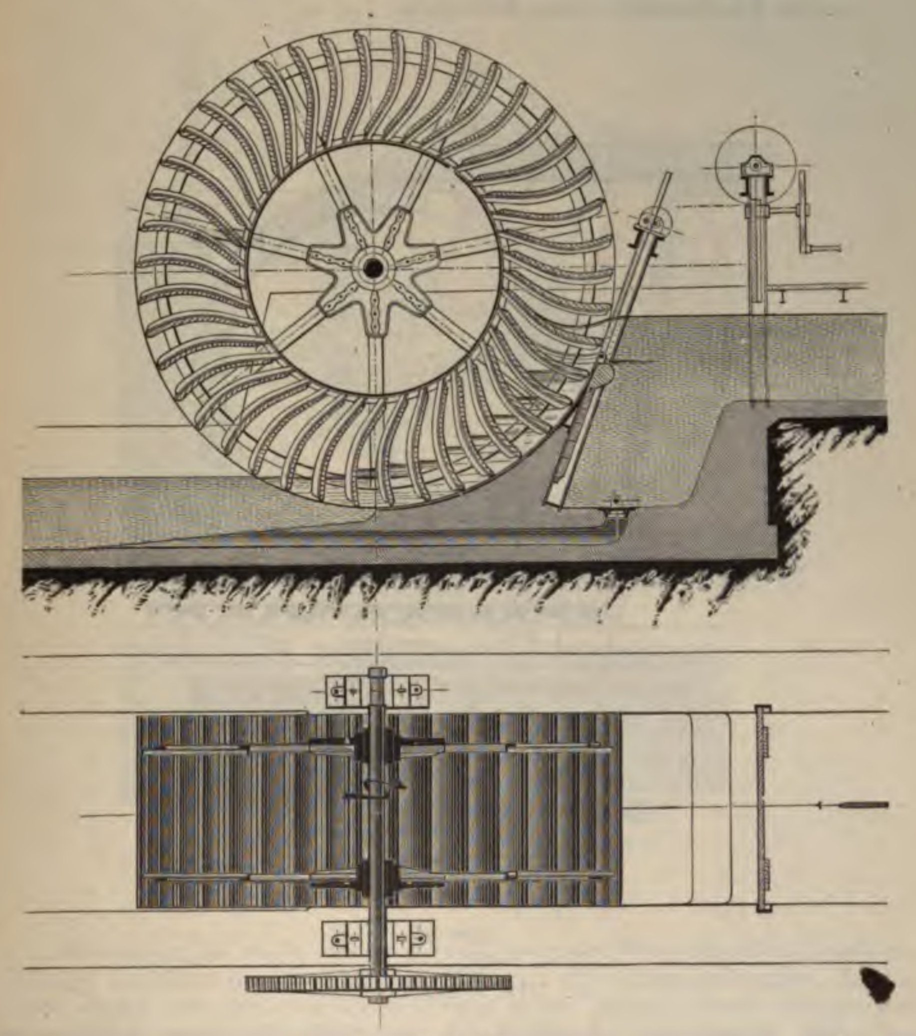
[illegible] den Querschnitt des Kolbens in qm, $h$ die Gesamtdruckhöhe in m, [illegible] Gewicht $= 1000$ kg, so ist der Gesamtdruck auf dem Kolben [illegible] und die Arbeitsleistung theoretisch $= A = P \cdot c$, worin $c$ die Ge[illegible] des Kolbens in m in der Sek. ist oder $A = F \cdot h \cdot \gamma \cdot c = G \cdot h$, [illegible] das in der Sek. zufließende Wassergewicht bezeichnet.

## 3. Wirkung durch die lebendige Kraft des Wassers oder Aktionswirkung.

Das Wasser strömt hierbei aus einem Auslauf an einer gekrümmten Schaufel und verliert hierbei seine lebendige Kraft $L = \frac{M \cdot v^2}{2}$, welche es an [illegible] abgibt, wodurch dieselbe, also auch das Wasserrad, in welches die [illegible] sind, seine Bewegung erhält.

4. Die Reaktionswirkung oder Gegendruckwirkung oder Preßstrahlwirkung.

Dieselbe findet stets statt, wenn in einem Gefäße hydrostatischer Druck vorhanden ist und derselbe an irgendeiner Stelle keinen Gegendruck findet, so daß ein Ausströmen des Wassers stattfinden kann. Die Bewegung erfolgt stets in der der Ausströmungsöffnung entgegengesetzten Richtung und ist die Größe des Druckes oder der Reaktion abhängig von der durch die Druckhöhe bestimmten Ausflußgeschwindigkeit des Wassers.



Figur 97.

5. Reine Stoßwirkung.

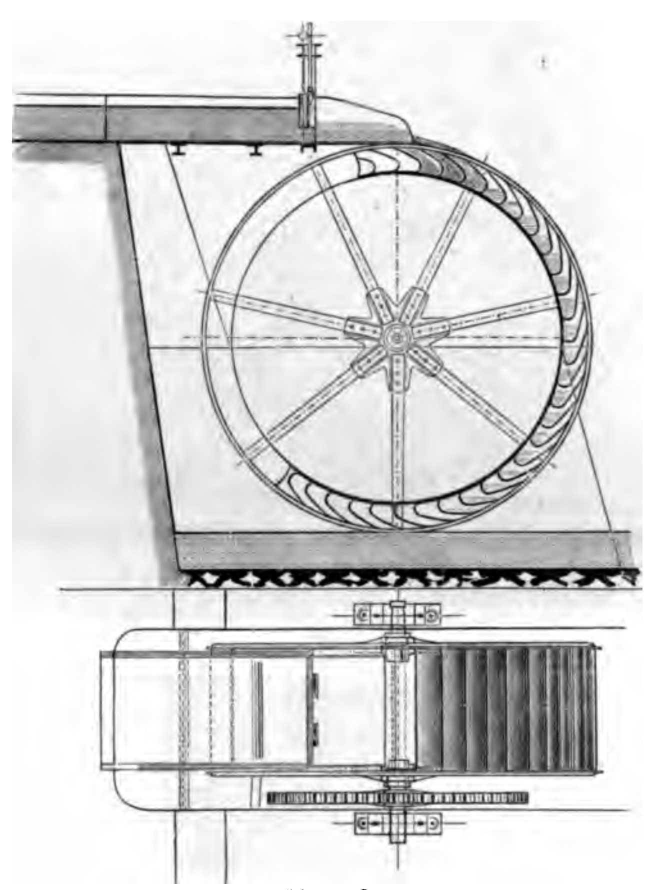
Dieselbe tritt ein, wenn ein aus einem Rohre ausfließender Wasserstrahl gegen eine freibewegliche Fläche trifft oder stößt und hierdurch eine Fortbewegung oder Drehung dieser Fläche bewirkt. Diese Wirkungsweise ist die unvorteilhafteste, weil durch das Herumspritzen des Wassers beim Auftreffen auf die zu bewegende Fläche ein großer Teil der Kraft verloren geht.

### 6. Kombinierte Wirkungsweise.

Am häufigsten ist die Kombination: Stoß- und Gewichtswirkung und Gewichtswirkung und lebendige Kraft, Stoßwirkung und lebendige Kraft. Die letzteren Wirkungsweisen finden sich bei den meisten Wasserrädern.

Man unterscheidet hauptsächlich folgende zwei Klassen von Wasserkraftmaschinen:

1. Die Wasserräder und
2. die Kreiselräder oder Turbinen.



Figur 98.

### 1. Die Wasserräder.

Man versteht unter denselben um eine wagerechte Achse drehbare, an ihrem Umfang, dem Radkranz, mit Schaufeln, Zellen oder Kübeln ausgerüstete Räder, welche exzentrisch zu ihrer lotrechten Achse vom Wasserstrahl getroffen, beaufschlagt werden.

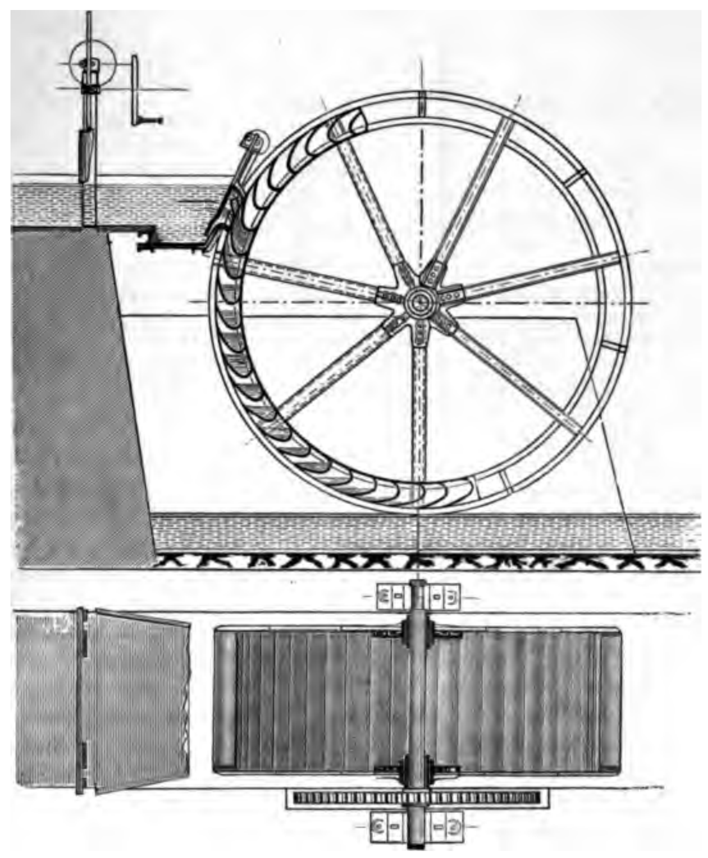
Je nach der Lage des Punktes, in welchem der Wasserstrahl den Schaufelkranz trifft, unterscheidet man im wesentlichen drei Arten von Wasserrädern:

a) oberschlächtige Räder, Figur 98, bei welchen der Wasserspiegel nahe der höchsten Stelle des Rades oder dem sogenannten Scheitel desselben in das Schaufelrad eintritt;

b) mittel- oder rückschlächtige Räder, Figur 99, bei welchen die Beaufschlagung etwa in $^2/_3$ oder $^1/_2$ Höhe des Wasserrades erfolgt und endlich

c) unterschlächtige Räder, Figur 97 p. 155,[1] bei welchen die Einströmung des Wassers in der Nähe der tiefsten Lage des Rades erfolgt.

Über die Wahl, welche bei bestimmten Wassermengen und Gefällhöhen hinsichtlich des Systems eines Wasserrades zu treffen ist, gibt die folgende von Redtenbacher aufgestellte Tabelle, p. 158, einen wertvollen Aufschluß.



Figur 99.

In neuerer Zeit ist die zweite Hauptklasse der Wasserkraftmaschinen, diejenige der Turbinen fast ausschließlich zur Anwendung gekommen, da dieselben einmal veränderlichen Wassermengen besser angepaßt werden können und sodann eine wesentlich vorteilhaftere Ausnutzung der vorhandenen disponiblen Energie der Wassermenge und des Gefälles ermöglichen.

## 2. Die Turbinen.

Man versteht unter denselben aus Gußeisen hergestellte, meist mit eingegossenen schmiedeeisernen oder stählernen Radschaufeln versehene Räder,

---

1 Ausführungen der Maschinenfabrik Geislingen in Geislingen.

Es bezeichnet in der nachstehenden Tabelle:

$K$ = das Baukapital, welches verwendet werden kann oder darf;
$H$ und $Q$ = das Gefälle und der Wasserzufluß in einer Sekunde;
$Na > Nn$ = die disponible Wasserkraft, bedeutend (etwa zweimal) so groß, als die zum Betriebe erforderliche Nutzleistung;
$Na = Nn$ = die disponible Wasserkraft nur bei sehr vorteilhafter Benutzung zum Betriebe der Maschinen hinreichend.

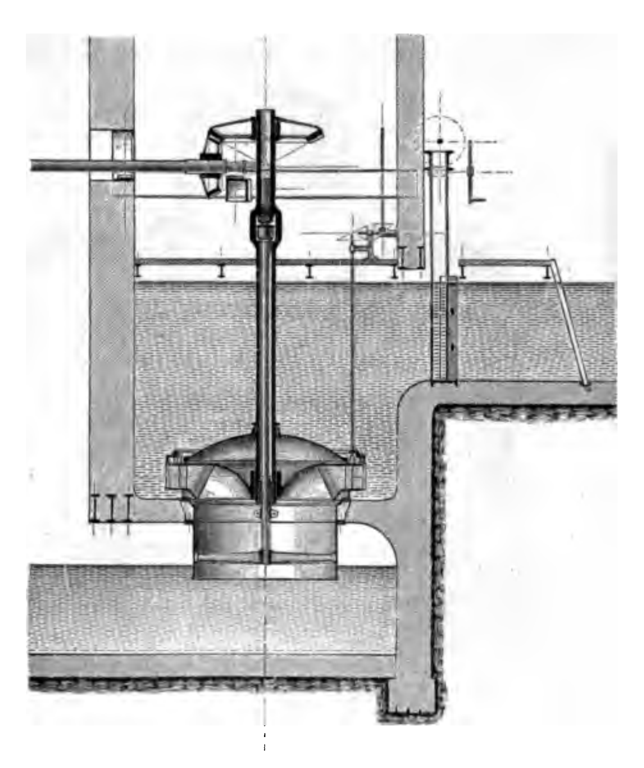
| Ist: | | so soll gewählt werden | | |
|---|---|---|---|---|
| das Gefälle | die Wassermenge | ein hölzernes Rad | ein eisernes Rad | eine Turbine |
| nicht über 2 m | groß oder klein | wenn $K$ klein | 1 { wenn $K$ groß, $H$ u. $Q$ konstant, $Na > Nn$ }<br>2 { wenn $K$ groß, $H$ und $Q$ veränderlich } | wenn $K$ groß<br>$H$ und $Q$ konstant<br>$Na = Nn$ |
| zwischen 2 und 6 m | nicht größer als 0,3 cbm | wenn $K$ klein | wenn $K$ groß | niemals |
| zwischen 2 u. 6 m<br>oder<br>zwischen 6 u. 12 m | größer als 0,3 cbm<br><br>groß oder klein | wenn $K$ klein<br>und<br>$Na = Nn$ | wenn $K$ groß<br>und<br>$Na = Nn$ | wenn $K$ groß<br>und<br>$Na > Nn$ |
| größer als 12 m | groß oder klein | niemals | niemals | jederzeit |

welche meistens um eine lotrechte, seltener um eine wagerechte Drehachse sich bewegen. Durch die zwischen den einzelnen Schaufeln gebildeten Zwischenräume, die Radkanäle, fließt das Wasser hindurch, wobei es in seiner Richtung abgelenkt wird und hierbei seinen Druck bezw. seine lebendige Kraft an die Radschaufeln abgibt, wodurch die letzteren, also auch das ganze Rad in Umdrehung versetzt wird. Von größter Wichtigkeit für die richtige Wirkungsweise des Wassers in den Turbinen ist die auf Grund der Theorie der Turbinen zu bestimmende Richtung der Schaufeln des Rades beim Eintritt und Austritt des Wassers und die Krümmung derselben im Inneren der Kanäle. Um dem eintretenden Wasser die erforderliche Richtung zu verleihen, ist jede Turbine mit einem besonderen Einlaufapparat oder Leitapparat, auch Leitschaufelapparat genannt, versehen. Die Einteilung der Turbinen, welche eine außerordentliche mannigfaltige Konstruktion aufweisen, kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen und zwar einmal hinsichtlich der Richtung der Beaufschlagung, je nachdem das Wasser sich in lotrechter Richtung von oben nach unten bezw. von unten nach oben oder allgemein in einer zur geometrischen Achse des Rades nahezu parallelen Richtung bewegt oder senkrecht zu letzterer, in Axial- und Radialturbinen, sodann hinsichtlich der Menge der Beaufschlagung oder des Beaufschlagungsgrades, je nachdem das Wasser aus allen oder nur einzelnen Zellen des Leitrades dem Laufrade zugeführt wird, also auch die Schaufeln des Laufrades entweder ganz oder nur teilweise mit Wasser gefüllt sind: in Vollturbinen und Partialturbinen und endlich hinsichtlich der Wirkungsweise des Wassers in dem Laufrade je nachdem eine reine Aktionswirkung, also Ausnutzung der lebendigen Kraft des Wassers vorliegt oder eine Reaktions- oder Gegendruckwirkung stattfindet, d. h. je nachdem beim Eintritt des Wassers in das Laufrad eine auf Vermehrung der relativen Geschwindigkeit des Wassers wirkende Wasserpressung fehlt oder vorhanden ist, in Aktionsturbinen, auch Freistrahlturbinen genannt, und in Reaktionsturbinen, auch Preßstrahlturbinen genannt.

Die Reaktionsturbinen sind stets Vollturbinen, dieselben werden auch Überdruck- oder Hochdruckturbinen genannt und sind stets am ganzen Umfange des Laufrades beaufschlagt. Auch ist es bei denselben gleichgültig, ob die Wassersäule drückt oder saugt und ob die Turbine am oberen oder unteren Ende des Rohrbrunnens eingebaut ist, indessen darf bei saugender Wirkung die Saughöhe die theoretische Saughöhe von 10 m nicht übersteigen. Die Größe des Wasserdruckes ist demnach durch die vorhandene Druckhöhe vollständig bestimmt.

Die Partialturbinen dagegen sind stets Aktionsturbinen, bei welchen also das Wasser lediglich durch seine lebendige Kraft wirkt.

Einige Ausführungen von Turbinen- und Turbinenanlagen sollen im folgenden besprochen werden.



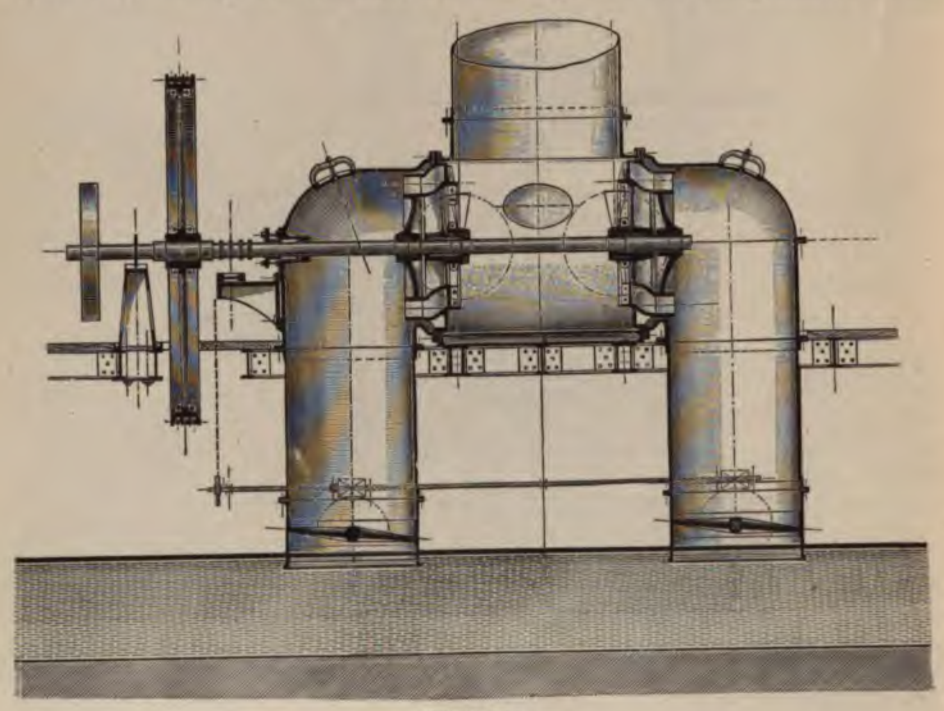
Figur 100.

Figur 100[1] zeigt zunächst eine Reaktionsturbine, System FRANCIS, mit radialer Einströmung, welche auf Sauggefälle montiert ist, indem eine untere Ablaufwassersäule saugend wirkt, welche sich in einem in den Unterwasserspiegel hineinragenden Saugrohr befindet. Diese Turbine ist stets voll beaufschlagt und völlig in allen Lauf- und Leitkanälen mit Wasser gefüllt.

Eine solche Doppelreaktionsturbine gleichfalls mit Sauggefälle zeigt Figur 101, bei welcher jedoch achsiale Beaufschlagung stattfindet und die Antriebswelle horizontal gelagert ist. Das Wasser strömt durch das zentrale, gemeinschaftliche Zuflußrohr zu und verteilt sich von hier nach rechts und links auf beide Räder. Diese Turbinen finden bei nicht so stark wechselnden Wassermengen vielfache Anwendung und sind als Vorzüge derselben zu bezeichnen: Leichte Regulierbar-

[1] Ausführungen der Maschinenfabrik Geislingen in Geislingen, Württemberg, Figuren 100—101.

keit, volle Ausnutzung des jeweiligen Gefälles durch die Anwendung eines Saugrohres, hohe Tourenzahl, weshalb diese Turbinen sich sehr gut für elektrische Betriebe eignen. Namentlich dann, wenn je nach dem Gefälle und den Lokalverhältnissen für diese Turbine die liegende Bauart angewandt werden kann, eignen sich dieselben besonders gut zum direkten Antreiben von Dynamomaschinen, welche entweder durch Seiltrieb, wie in Figur 101, oder direkt angetrieben werden. Figur 102 gibt die äußere Ansicht von unten einer Francisturbine mit radialer Beaufschlagung nach Ausführung der Aktiengesellschaft der Maschinenfabriken von Escher, Wiss & Cie. in Zürich und Ravensburg. Figur 103 endlich zeigt eine Ausführung derselben Firma einer einfachen Francisturbine mit vertikaler Welle, welche mit einer Dynamomaschine gekuppelt ist. Bei derselben ist das Saugrohr von rund 6,4 m Tiefe unter dem Turbinenrad gegabelt, um den Ablaufkanal frei zu lassen. Diese Turbinen sind für das Kraftwerk am Niagarafall von der genannten Firma



Figur 101.

für ein Gefälle von 44,5 m, eine Effektivkraft 5500 PS. eine Tourenzahl von 250 in der Minute geliefert worden, der Durchmesser der Wasserzuleitung betrug 2,285 m, die Regulierung erfolgte hierbei durch Spaltschieber, welche zwischen dem Leit- und Laufrad drehbar angeordnet sind. Die eigentliche Turbinenlaufradwelle hat 279 mm Durchmesser und trägt oben eine Turbinenwelle aus Stahlröhren von 965 mm Durchmesser. Die Gesamtanordnung bezw. der Einbau dieser Turbine ist in Figur 104 dargestellt.

Einige Ausführungen solcher Turbinen der Maschinenfabrik Augsburg in Augsburg mit stehender und liegender Welle zeigen die Figuren 105 und 106. Bei der ersteren erfolgt die Regulierung im Leitapparat durch Verstellung bezw. Verdrehung der Leitschaufeln um ihre mittleren Drehzapfen. Die völlig geschlossene Stellung ist in der unteren Figur im rechten oberen Quadranten punktiert dargestellt. Innerhalb der ganz offenen und ganz geschlossenen Stellung dieser Leitschaufeln kann die Eintrittsöffnung beliebig verändert werden.

Die zweite Figur zeigt eine solche Turbine mit horizontaler Achse, Saugrohr und Seilscheibe zum Antrieb der Transmission bezw. Dynamomaschine. Über zwei Versuche an zwei von der letztgenannten Firma gelieferten Francisturbinen geben die folgenden Tabellen Aufschluß.

Versuche,
ausgeführt am 7. und 8. November 1896 von Herrn M. SCHRÖTER,
Professor der Kgl. Technischen Hochschule, München,
an einer im Jahre 1896 für „Baumwoll-Spinnerei" SENKELBACH, Augsburg, gelieferten
175 PS. Francisturbine.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Absolute Arbeit | PS. | 226,8 | 169,5 | 134 |
| Effektive Leistung | PS. | 181,0 | 144,3 | 109,6 |
| Wirkungsgrad | % | 79,8 | 85,1 | 81,7 |
| Beaufschlagung | | voll | $^3/_4$ | $^1/_2$ |
| Wassermenge pro Sekunde | cbm | 6,932 | 5,125 | 3,929 |
| Gefälle | m | 2,455 | 2,481 | 2,556 |

Der Wirkungsgrad wurde an der Turbinenwelle gemessen, gilt sonach ausschließlich der Zahn- und Lagerreibung.

Versuche,
ausgeführt am 9. April 1902 von Herrn Baurat UPPENBORN, München,
an zwei im Jahre 1901 für „Städtisches Elektrizitätswerk Kempten" gelieferten
Francisturbinen von je 252 PS.

| | Turbinen: | I | II | III |
|---|---|---|---|---|
| Absolute Arbeit | PS. | 328 | 328 | 245 |
| Effektive Leistung | PS. | 275,96 | 273,18 | 209,69 |
| Wirkungsgrad | % | 84,3 | 83,5 | 85,6 |
| Beaufschlagung | | voll | voll | $^3/_4$ |
| Wassermenge pro Sekunde | cbm | 7,741 | 7,773 | 5,714 |
| Gefälle | m | 3,186 | 3,1708 | 3,219 |

Wirkungsgrad, gemessen an der Dynamowelle, sonach ausschließlich aller Verluste von Zahnrädern und Vorgelege.

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, liegen die Wirkungsgrade bei voller Beaufschlagung zwischen 80 und 84,5 %, bei $^3/_4$ Beaufschlagung zwischen 85 und 86 %.

Figur 107,[1] p. 166, zeigt eine Aktionsturbine, System GIRARD, mit partieller, achsialer Beaufschlagung, wobei es möglich ist, stark veränderliche Wassermengen mit nur einer Turbine auszunutzen, da innerhalb weitester Grenzen ein Rückgang des hydraulischen Wirkungsgrades nicht eintritt.



Figur 102.

Eine andere Turbine dieser Art mit partieller, innerer, radialer Beaufschlagung und freiem Wasseraustritt zeigt Figur 108, p. 166, bei welcher das Druckwasser durch ein mit einer Regulierdrosselklappe versehenes, unter dem Unterwasser spiegel liegendes Zuflußrohr den Leit- und Laufrädern zugeführt wird. Zwei Versuche an einer solchen Aktionsturbine, ersterer in der Gummiwarenfabrik Gellenhausen, letzterer in der Zementfabrik Kuppenheim in Baden, sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

[1] Ausführung der obengenannten Firma, Maschinenfabrik Geislingen.

| Art der Beaufschlagung | H m Gefälle | QL.-Sek.-Wassermenge Liter | HP absolut | Leistung der Turbine | Hebellänge m | Hebelbelastung Kilo | Touren der Turbine | Nutzeffekt % | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 Zellen offen | 1,353 | 1197 | 20,6 | 17,27 | 2,670 | 220,6 | 21 | 79,9 | Laufrad taucht |
| 24 Zellen offen | 1,343 | 1565 | 28,024 | 22,45 | 2,670 | 293,8 | 20,5 | 80,0 | Laufrad taucht |
| 30 Zellen offen | 1,320 | 1945 | 34,23 | 27,38 | 2,670 | 333,8 | 22 | 80,1 | Laufrad taucht |
| 36 Zellen offen | 1,295 | 2337 | 40,58 | 32,92 | 2,670 | 370,8 | 24 | 81,3 | Laufrad taucht |
| 42 Zellen | wegen Wassermangel nicht vorgenommen | | | | | | | | |

| Art der Beaufschlagung | H m Gefälle | QL-Sek.-Wassermenge Liter | HP absolut | Leistung der Turbine | Touren der Turbine | Hebellänge m | Hebelbelastung Kilo | Nutzeffekt % | Bemerkung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 Zellen offen | 1,96 | 671 | 17,535 | 13,475 | 27 | 3,5 | 119 | 76,9 | |
| 12 Zellen offen | 1,95 | 1340 | 34,84 | 28,2 | 25,5 | 3,5 | 264 | 80,94 | |
| 18 Zellen offen | 1,95 | 2000 | 52,0 | 41,87 | 25 | 3,5 | 400 | 80,53 | |
| 24 Zellen offen | 1,90 | 2660 | 67,38 | 54,4 | 26 | 3,5 | 500 | 80,9 | taucht 40 mm |
| 30 Zellen offen | 1,90 | 3317 | 81,82 | 65,9 | 26,2 | 3,5 | 601 | 80,5 | taucht 100 mm |
| 36 Zellen offen | 1,76 | 3916 | 92,95 | 78,06 | 25,5 | 3,5 | 731 | 84,09 | taucht 150 mm |

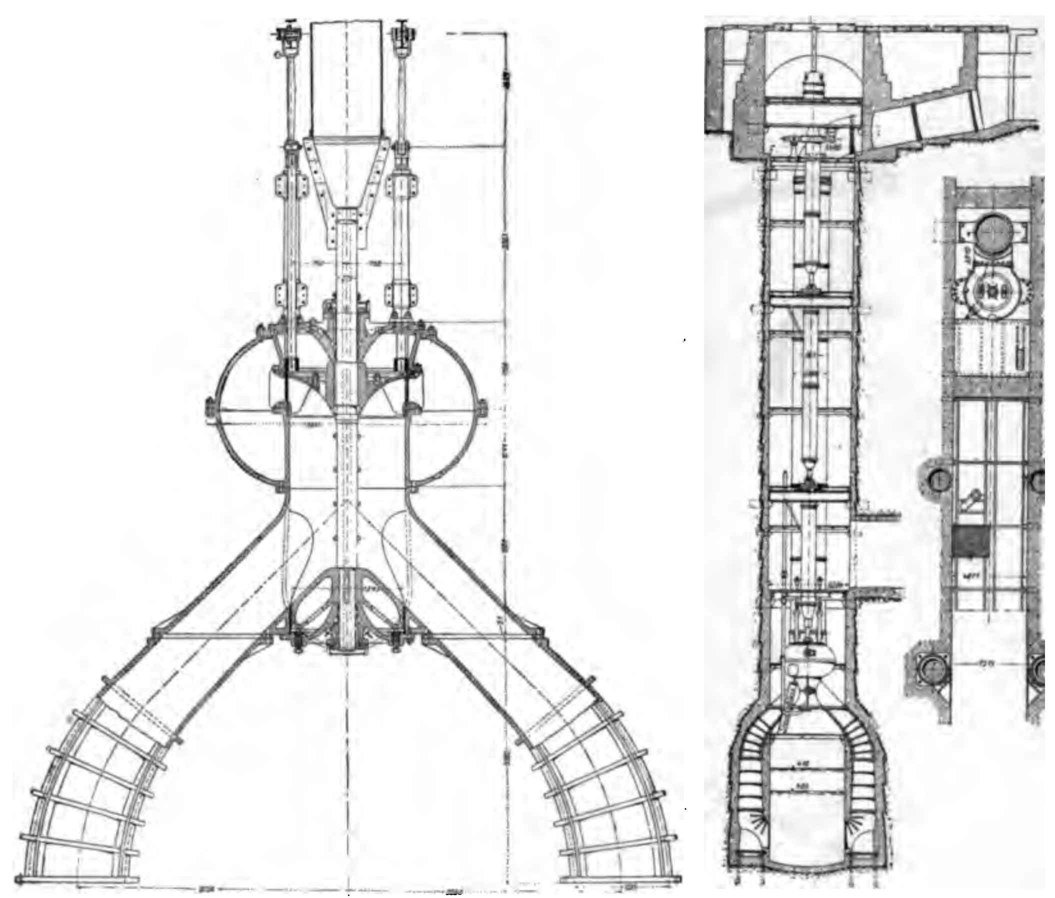
In Figur 109, p. 167, endlich ist eine größere Turbinenanlage der Vereinigten Maschinenfabrik Augsburg und Maschinenbaugesellschaft Nürnberg A.-G., Werk Augsburg, abgebildet, welche aus 4 Francisdoppelturbinen von zusammen 2000 PS. besteht, und für das elektrische Karbidwerk in Lechbruck (Bayern) bestimmt ist. Je 2 Turbinen von 1,9 m Durchmesser sind auf derselben Welle übereinander angeordnet und wird das Abflußwasser der oberen Turbinen durch einen heberrohrartig gekrümmten Saugkanal dem Unterwasserspiegel zugeführt. Die Regulierung erfolgt bei beiden Rädern in der oben beschriebenen Weise. Auf jedes Rad entfallen demnach 500 PS., auf jede Welle also 1000. Die Tourenzahl derselben beträgt 65, diejenige der Dynamowelle 150 i. d. Min.

Über die Wahl der Turbinen läßt sich im allgemeinen schwer eine bestimmte Regel aufstellen, jedoch kann man folgende Gesichtspunkte hierbei beachten:

1. Für hohes Gefälle und kleine Wassermengen eignen sich Partial-Aktionsturbinen mit horizontaler Welle,
2. für veränderliche Wassermengen und gleichbleibenden Unterwasserspiegel sind Aktionsturbinen nach dem Girardsystem zu empfehlen,
3. für veränderliche Wassermengen und veränderlichen Unterwasserspiegel Aktionsturbinen nach Art der oben beschriebenen Turbinen der Firma Geislingen, Figur 107 und 108,

4. für gleiche Wassermengen und veränderlichen Unterwasserspiegel werden mit Vorzug Reaktionsturbinen, System FRANCIS, JONVAL mit horizontaler und vertikaler Achse und meistens mit einem an das Turbinenrad angeschlossenem Saugrohr angewandt.

Über Elektrizitätswerke mit Wasserkraftbetrieb hat C. SWINTON in der British-Association in Cambridge einen Vortrag gehalten, über welchen in der Zeitschrift Prometheus 1905, p. 236 berichtet wird. SWINTON schätzt, daß von



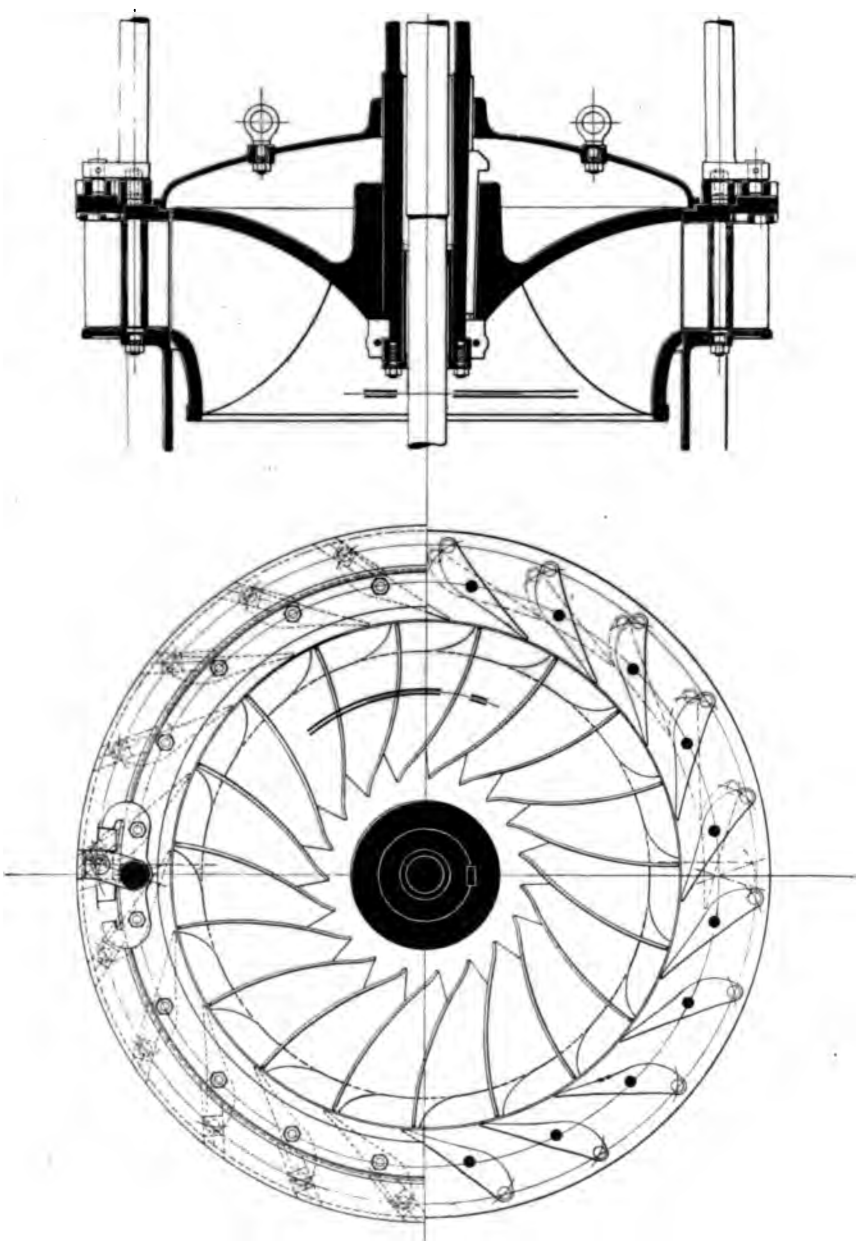
Figur 103. Figur 104.

den verfügbaren Wasserkräften der Erde bereits mehr als 2 000 000 Pferdekräfte zum Betriebe von Elektrizitätswerken ausgenutzt werden. Hiervon nutzen u. a. aus:

| | |
|---|---|
| Nordamerika | 527 467 PS. |
| Kanada | 228 225 „ |
| Italien | 210 000 „ |
| Frankreich | 161 343 „ |
| Schweiz | 133 302 „ |
| Deutschland | 81 077 „ |
| Schweden | 71 000 „ |
| Mexiko | 18 470 „ |
| Österreich | 16 000 „ |
| Großbritannien | 11 906 „ |
| Rußland | 10 000 „ |
| also zusammen: | 1 468 790 PS. |

Hierzu kommen noch folgende unbedeutenderen Werke:

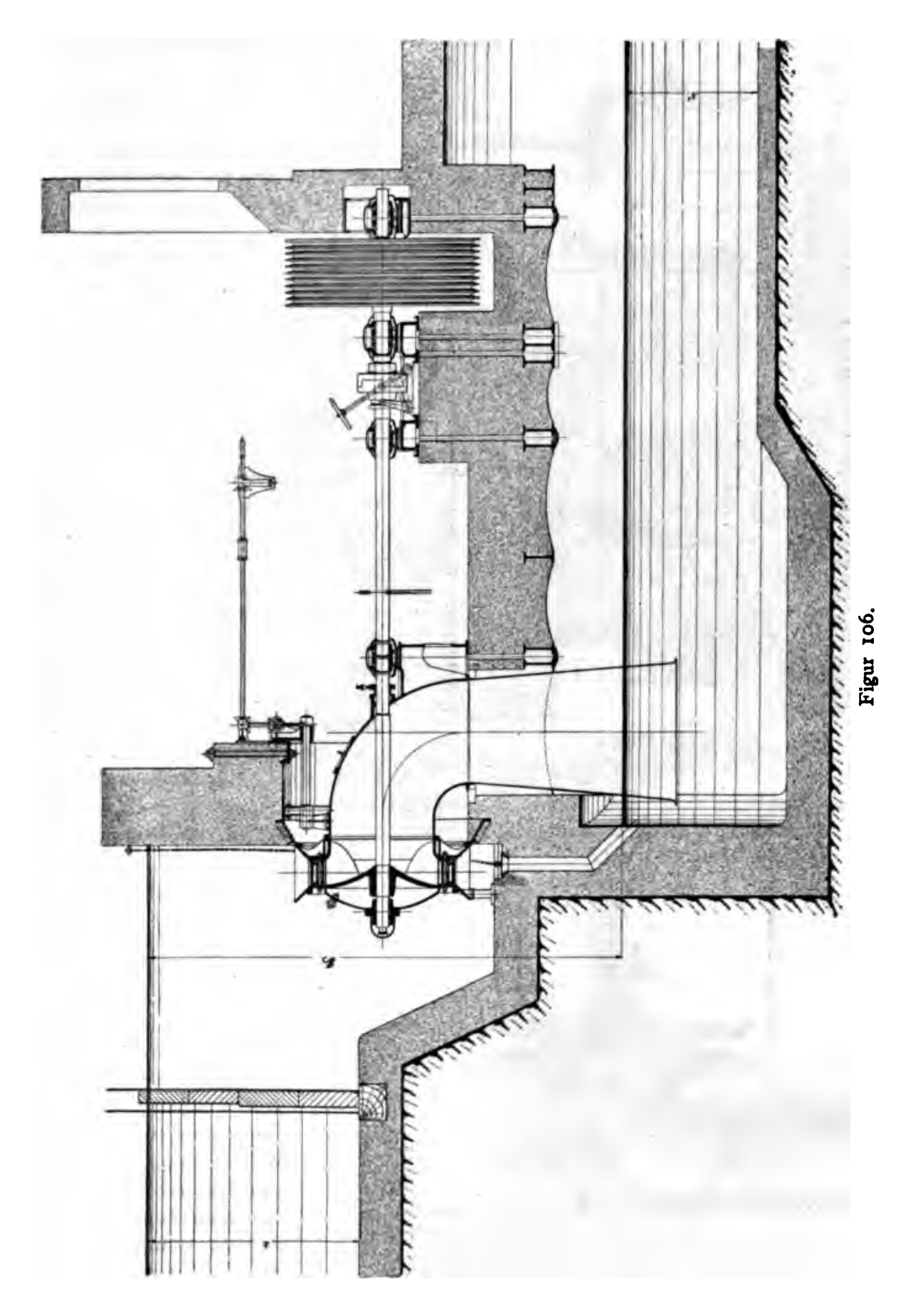
| | |
|---|---|
| Indien . . . . . . . . . . . . . . . | 7000 PS. |
| Japan . . . . . . . . . . . . . . . | 3500 „ |
| Südafrika . . . . . . . . . . . . . . | 2100 „ |
| Venezuela . . . . . . . . . . . . . . | 1200 „ |
| Brasilien . . . . . . . . . . . . . . | 800 „ |



Figur 105.

Großbritannien steht mit 11 900 PS. erst an 10. Stelle, während es etwa 1 000 000 PS. elektrischer Energie mit Dampf erzeugt. Zur Erklärung dieser

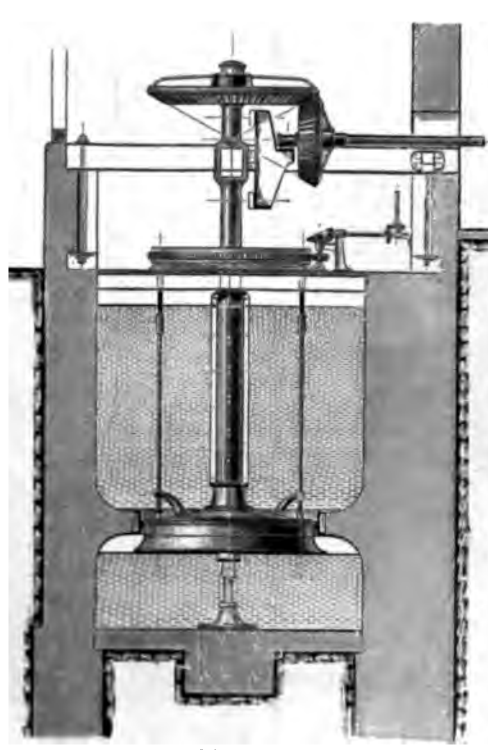
auffallenden Erscheinung, die nicht auf einen entsprechenden Mangel an Wasserkräften in England zurückzuführen ist, darf nicht übersehen werden, daß die Nutzbarmachung einer Wasserkraft auch eine wirtschaftliche Frage ist. Dafür



Figur 106.

mag folgendes Beispiel dienen. Professor FORBES hatte einen Entwurf für die Nutzbarmachung der Wasserkraft des oberen Nils und die Fortleitung der dort gewonnenen elektrischen Energie nach Kairo ausgearbeitet. Weitere Untersuchungen

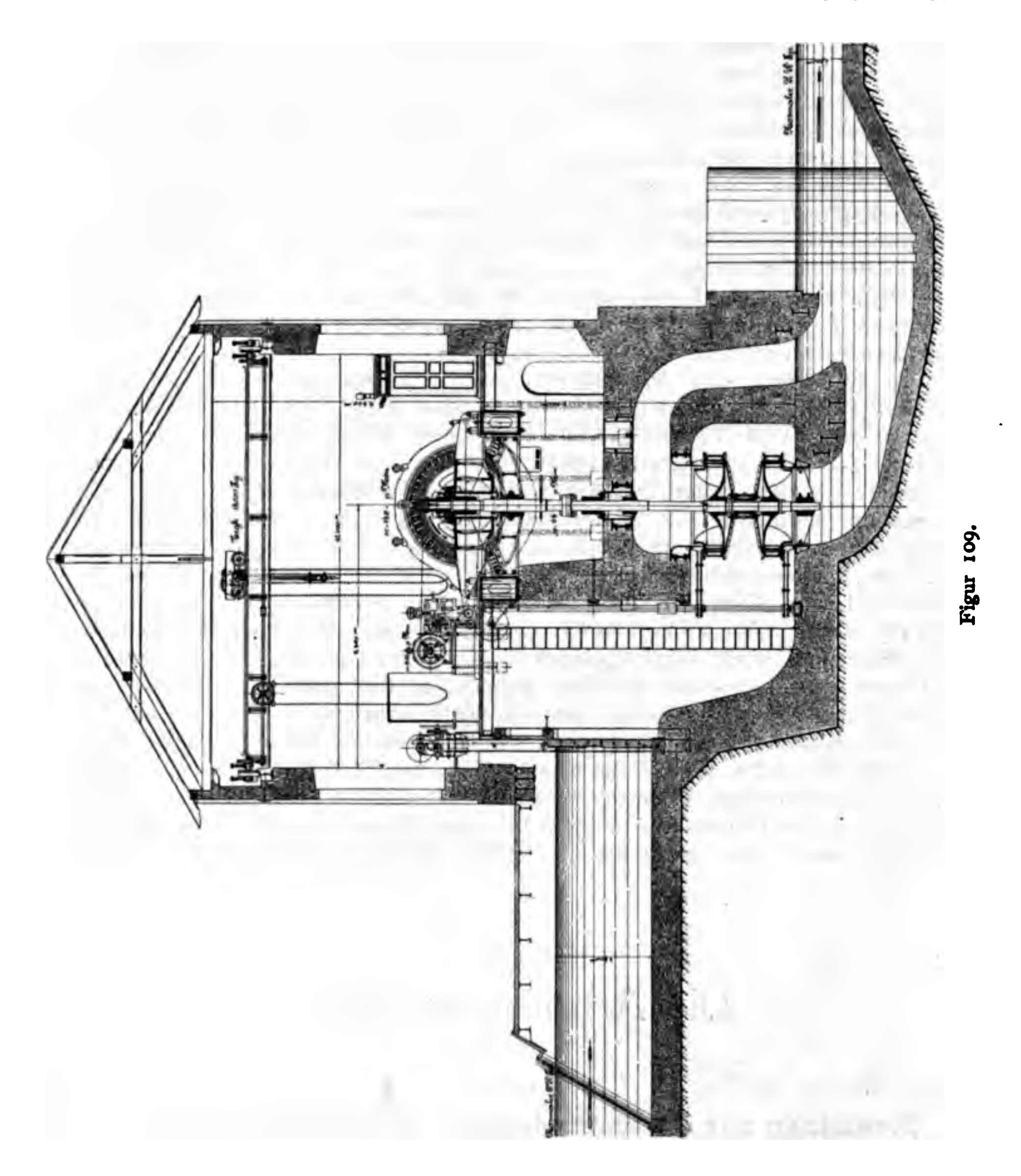
ırten jedoch zu dem einigermaßen überraschenden Ergebnis, daß die Kosten r eine Pferdestärkenstunde geringer sind, wenn man Kohlen aus England nach ıiro schafft und diese zur Erzeugung von elektrischer Energie verwendet, als wenn man die vom oberen Nil durch Wasserkraft gewonnene Energie nach Kairo leitet. Diesem durch Rechnung gewonnenen Ergebnis und der daraus gezogenen Schlußfolgerung darf man unbedingt zustimmen, zumal sich noch andere gleichartige Beispiele zur weiteren Bestätigung derselben beibringen ließen. Man wird indes bei näherer Erwägung zugeben müssen, daß der Verbrauch an Steinkohle ein Zehren vom Kapital ist, da der Vorrat an Kohle, wenigstens in England und auch anderwärts, seiner Erschöpfung entgegengeht. Je mehr wir uns diesem Zeitpunkt nähern, um so mehr verschiebt sich das wirtschaftliche Verhältnis derartig zu Ungunsten der Kohle, daß schließlich die unerschöpfliche — wenigstens nach menschlichen Begriffen unerschöpfliche — Quelle der Wasserkraft den wirtschaftlichen Vorzug auch dort gewinnt, wo Kohlen noch in gewissen Mengen vorhanden sind.



Figur 107.

Bei Benutzung der Wasserkraft sprechen aber auch noch dere Umstände mit. Die großen Wasserfälle Nordamerikas schließen das Einten eines Wassermangels gänzlich aus, so lange nicht geologische Einflüsse abändernd einwirken; das trifft auch da zu, wo Gletscher den ganzen oder einen Teil des Wasserzuflusses liefern, also in Norwegen, in der Schweiz, in Frankreich und Italien. Aber auch dort tritt zuweilen unter dem Einfluß außergewöhnlicher Witterungsverhältnisse Wassermangel ein, so daß eine Reserve von Dampfdynamos bereit gehalten werden muß. Gerade dieser Übelstand des zeitweisen Versiegens des Wasserzuflusses ist in [illegible] vorhandene Wasserkräfte sich nicht aus- [illegible] ist der stark wechselnde Wasserzufluß die

Regel, weshalb man gezwungen ist, in Stauteichen (Stauweihern, Talsperren) Wasservorräte zu sammeln, die dann gleichzeitig auch zu anderen Zwecken, zu Berieselungen, zur Versorgung der Ortschaften mit Wasser für den Hausbedarf usw., benutzt werden, und dann selbst im Kohlenrevier der Ruhr die Erzeugung elektrischer Betriebskraft für die Industrie noch wirtschaftlich machen. Oder die Stau-



Figur 109.

teiche sind zur Abwendung der Überschwemmungsgefahr vom Unterlande notwendig und liefern dann nebenbei Wasserkraft zur Erzeugung von Elektrizität. Von der Entwickelung derartiger wasserwirtschaftlichen Anlagen wird in Deutschland das Fortschreiten der Benutzung von Wasserkräften zur Erzeugung elektrischer Energie abhängen.

Nicht allein das Abfangen und Zuleiten des Druckwassers zur Maschinenanlage ist jedoch unter Umständen mit großen Kosten verknüpft, sondern auch

die Fortleitung der Energie zum Gebrauchsort ist mitbestimmend auf die Kosten einer Pferdestärkenstunde der Arbeitskraft.

Gerade der letzte Punkt gibt nicht selten den Ausschlag für den Betrieb der Dynamos mit Dampf, weil diese Maschinenanlage am Gebrauchsorte errichtet werden kann und keiner langen Leitungen bedarf. In bezug auf Fortleitung der elektrischen Energie leistet das westliche Nordamerika Hervorragendes. Die längste Leitung ist die von Sabla über Cordelia nach Sansalto bei San Franzisko, sie ist rund 370 km lang (etwa gleich der Bahnstrecke Berlin-Bielefeld). Sie ist hergestellt von der California Gas and Electric Co., der auch die 225 km lange Linie von Colgate nach Oakland[1] gehört. Die Linie von Stockton and Mission San José nach San Franzisko ist 235 km lang.

Auch in der Übertragung hochgespannter Ströme ist Nordamerika sehr leistungsfähig. Die Electrical Power Co. of Ontario überträgt mit 60 000 Volt Spannung 125 000 PS. und die Canadian Niagara Power Co. verwendet Strom von 50 000 Volt Spannung.

Über den Preis der Wasserkräfte gibt HAWSKSHAW in der Zeitschrift Mechanical Engineer 1904 eine sehr interessante Zusammenstellung, welcher Nachfolgendes entnommen ist.[2]

In Frankreich sind 500 000 PS. gefaßt, in Amerika (nach Dr. BELL) 1 500 000 PS., in Norwegen (nach UNWIN) 259 000 PS. Von letzteren wurden schon im Jahre 1860 27 000 PS. für den Betrieb elektrischer Öfen ausgenützt. Die Installation der Pferdestärke kostete in Frankreich 110—175 Francs. Die alte Installation der Genfer Turbinen kostete pro Pferdestärke 1500 Francs, bei der neueren reduzierte sich dieser Preis auf 475 Francs. In dem Werke zu Vouvry (Schweiz) kostete die Installation der ersten 2000 PS. pro Pferdestärke 800 Francs, während dort neuerdings nur 260 Francs dafür verausgabt wurden. In Lyon sind bis zu 2100 Francs für die Pferdestärke bezahlt worden. In Vallorbe (3000 PS.) waren dafür kaum 100 Francs aufzuwenden. Der Preis für die elektrische Energie schwankt ebenfalls innerhalb sehr weiter Grenzen. In Lyon werden 450 Francs pro Pferdestärke und Jahr bezahlt, in den meisten schweizerischen Werken dagegen nur 150 Francs. An den Niagarafällen zahlt man 10 Centimes für die Kilowattstunde bei einem monatlichen Verbrauch von mindestens 1000 Kilowattstunden und 3,2 Centimes für einen monatlichen Verbrauch von mindestens 80 000 Kilowattstunden. In einem Werke in Columbus (Ca., Nordamerika) bezahlt man 75 Francs pro Pferdestärke und Jahr bei einem Mindestverbrauch von 1000 PS., wobei man den Strom bis zu 66 Stunden in der Woche ausnützen kann.

## III. Teil.

# Die Arbeitsmaschinen.

### 1. Kapitel.

## Maschinen zur Ortsveränderung, Hebevorrichtungen, Transportvorrichtungen.

### § 1. Hebe- und Transportvorrichtungen für feste Körper.

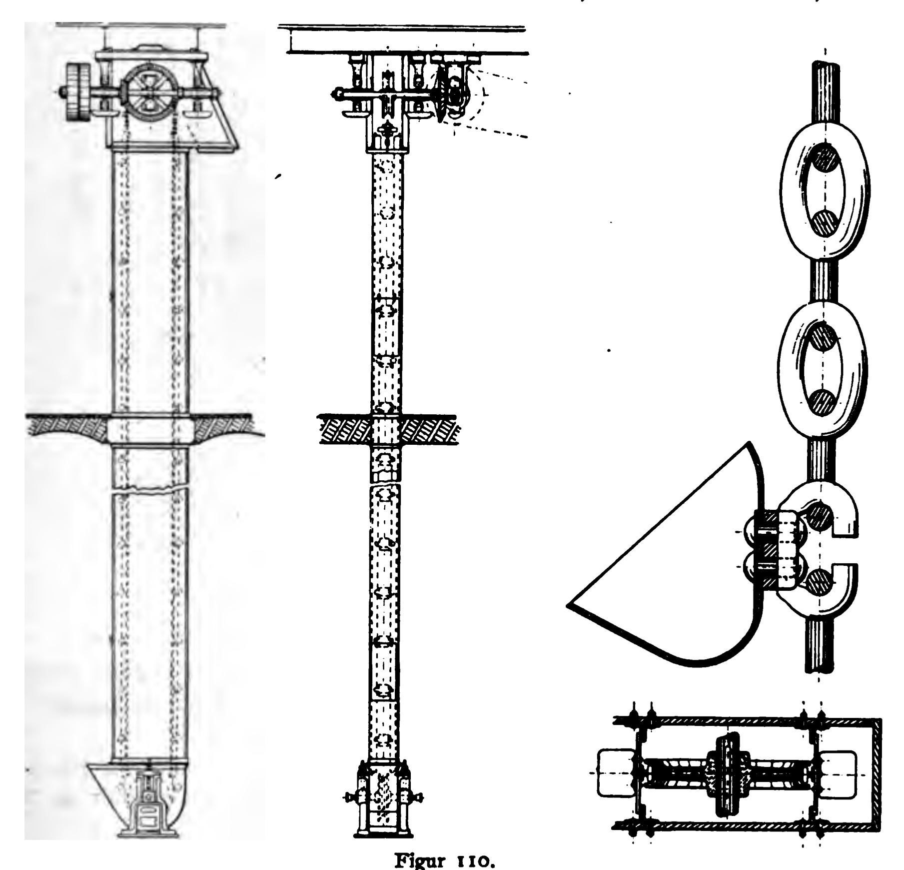
Die hierher gehörigen Maschinen haben entweder den Zweck, die Rohmaterialien von den Zufuhrstellen in die Fabrik zu befördern oder den Transport der Rohmaterialien, der Halbfabrikate oder der fertigen Produkte in der Fabrik selbst

[1] S. Prometheus. XIII. Jahrg. p. 119. — [2] Österr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen. Nr. 41 (vom 8. Oktober). 1904. p. 558.

von den einzelnen Arbeitsmaschinen in lotrechter oder wagerechter Richtung zu bewerkstelligen. Liegt die Fabrikanlage z. B. an einem schiffbaren Gewässer, so werden die Rohmaterialien, welche in Schiffen nach den Entladestellen gebracht werden, durch geeignete Entladevorrichtungen und Transportvorrichtungen in die Fabrik geschafft. Hierzu dienen mit schaufelförmigen Aufnehmern versehene Becherwerke, welche das Rohmaterial (z. B. Kalk, Ton, Mergel, mineralische Erden aller Art, Salze, Erze, Brennstoffe usw.) im Schiffsboden einschaufeln, aus demselben herausheben und in andere geeignete Transportvorrichtungen, Hängewagen an Seilbahnen, abliefern; Anlagen dieser Art befinden sich z. B. in den chemischen und Zementfabriken am Rhein. Zum Entladen von Eisenbahnwaggons werden dieselben durch Rampen auf Kippvorrichtungen gefahren, worauf ihr Inhalt in Schüttrinnen ausgeschüttet wird und aus den darunter liegenden Sammelbehältern durch geeignete Hebewerke, Elevatoren oder Becherwerke in beliebige Höhen gehoben wird. Zum Transport in horizontaler Richtung von einem Fabrikraum in den anderen dienen wieder andere Vorrichtungen, welche man gemeinschaftlich mit dem Namen Transportvorrichtungen bezeichnet.

## A. Elevatoren- oder Becherwerke.

Dieselben bestehen aus endlosen, über zwei vertikale übereinanderliegende Laufrollen bezw. Antriebsscheiben laufenden Bändern, Gurten oder Ketten, welche



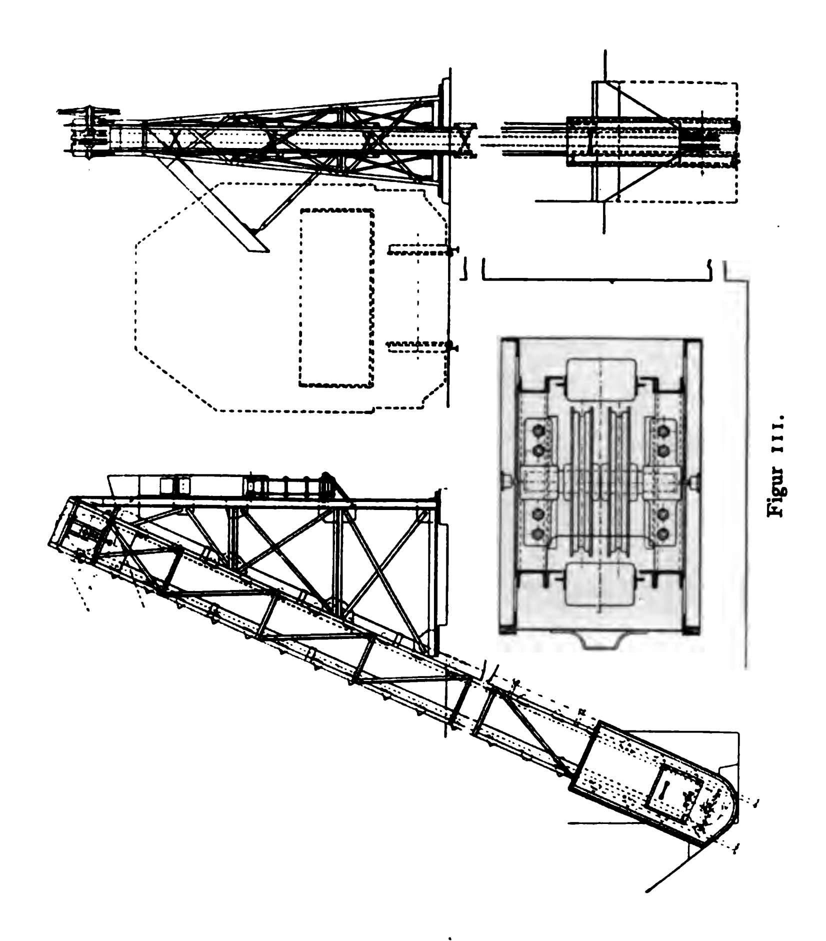
Figur 110.

an ihrer Außenseite mit einer großen Anzahl von zum selbsttätigen Einfüllen (Einschaufeln) und Hochheben dienenden Gefäßen, Bechern oder Schaufeln, Zellen

versehen sind. Die Becher werden der Art des Fördergutes entsprechend auf Baumwoll-, Hanf-, Guttapercha-, Leder- und Gummigurten oder auf Ketten befestigt.

Die Gurte laufen auf gewöhnlichen Riemenscheiben, die Ketten auf Trommeln bezw. Rädern.

Die Becher werden hinsichtlich ihrer Form und ihrer Abmessungen den Eigenschaften des Fördergutes sowie dem Förderquantum angepaßt. Hergestellt werden die Becher in Weißblech, Eisenblech, Stahlblech, verzinktem und verbleitem Blech, in Kupfer und Messing, perforiert und emalliert.



Figur 111.

Die Becherwerke können senkrecht sowie in jedem Grade geneigt arbeiten.

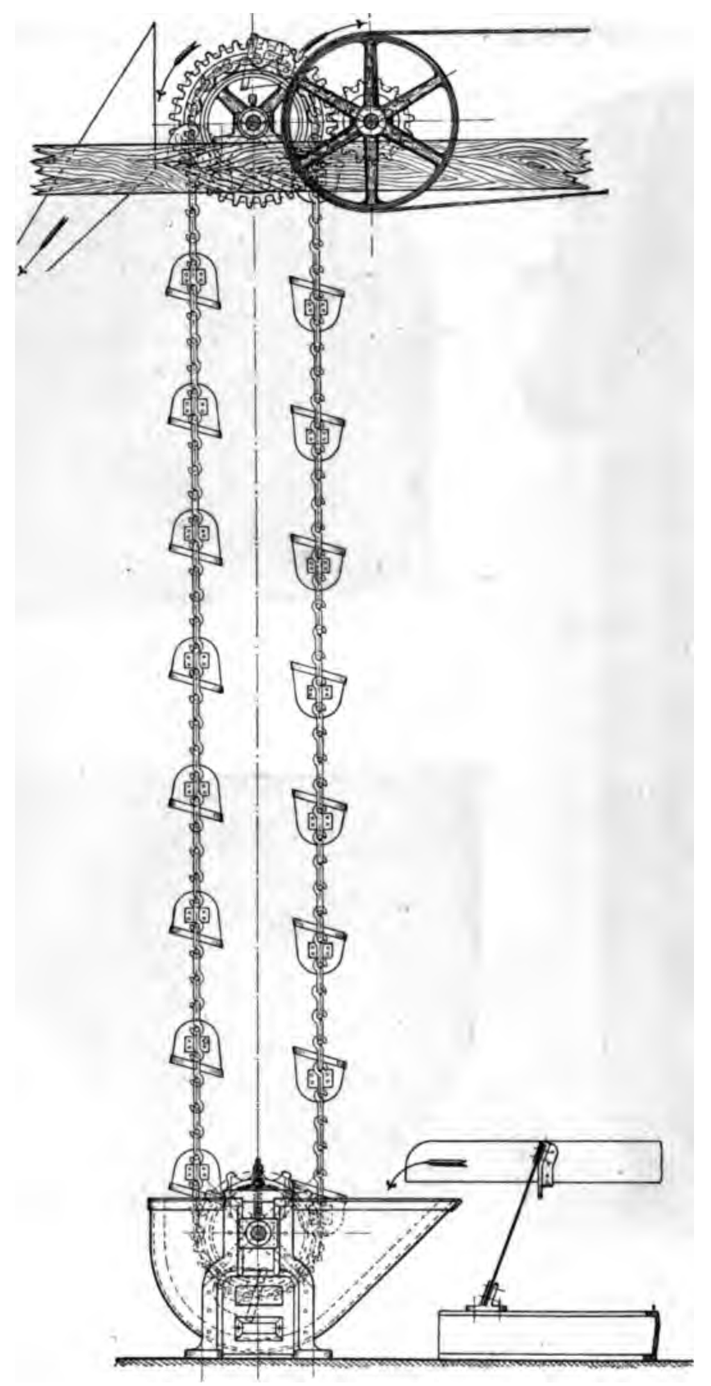
Ein Spannen des Gurtes bezw. der Kette wird durch Schiebelager ermöglicht.

Der Antrieb erfolgt zweckmäßig am oberen oder Kopfende des Elevators durch Riemenscheiben, Rädervorgelege oder durch einen Elektromotor in Verbindung mit einer Schnecke und einem Schneckenrad.

Die Geschwindigkeit ist in jedem einzelnen Falle unter Berücksichtigung der Eigenschaften des Fördergutes festzustellen.

Elevatoren mit großer Geschwindigkeit und solche, welche Massen zu heben haben, die Staub entwickeln, werden durch Holz oder Eisenblech eingekleidet.

In Figur 110 ist ein Elevator mit sogenannter einsträngiger Krankette abgebildet. Hier erhalten die Becher Führungslappen, die auf Schienen, welche

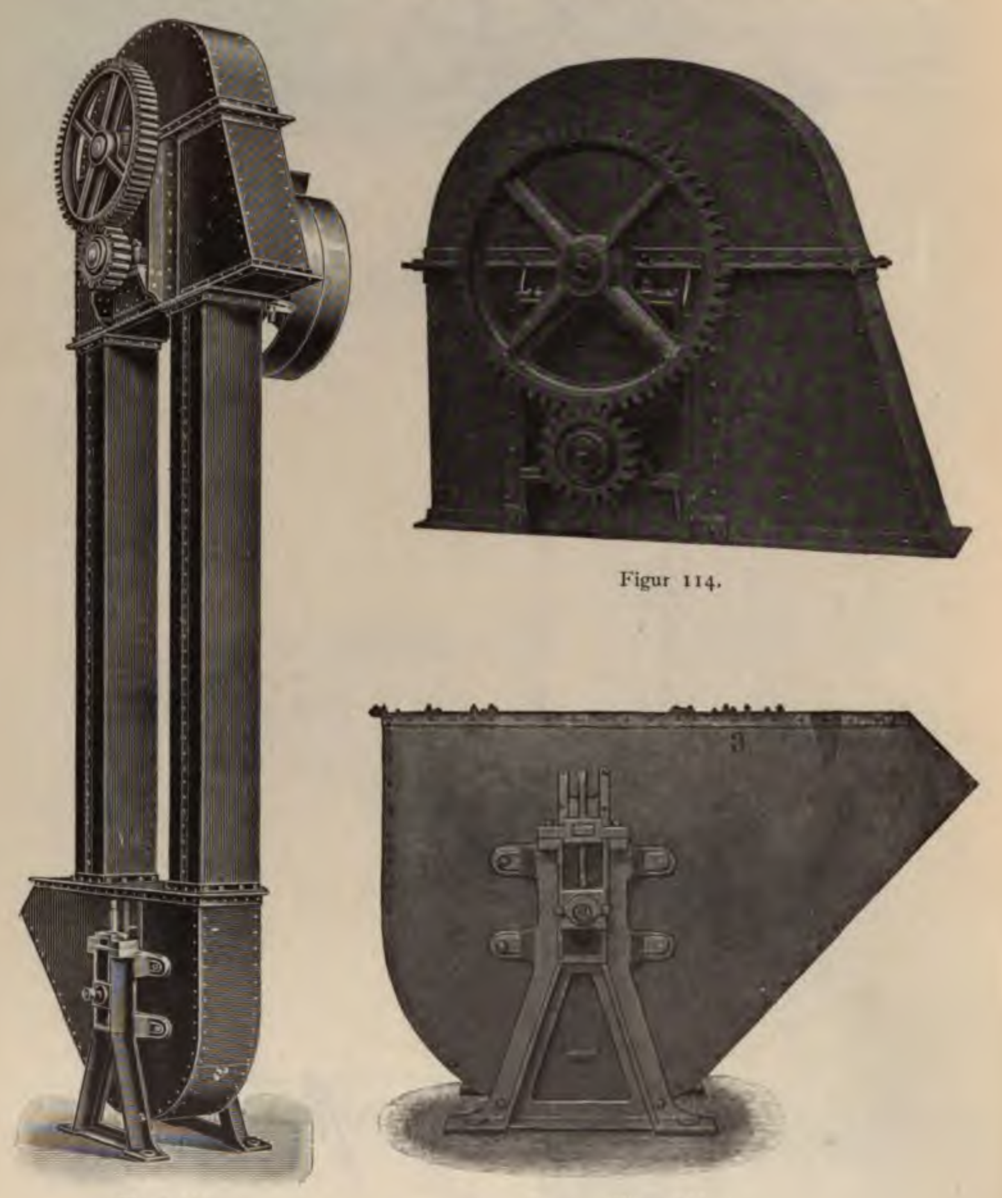


Figur 112.

an der Umkleidung befestigt sind, gleiten. Der Antrieb erfolgt am Kopf durch Winkelradvorgelege. Die Spannvorrichtung befindet sich am Fußstück.

Figur 111 zeigt einen solchen Elevator mit doppelsträngiger Krankette. Der Antrieb erfolgt am Kopfstück durch eine Triebkette, während das Spannstück sich am Fußende befindet.

Figur 112 zeigt einen Elevator mit doppeltem zerlegbaren Kettenstrang mit



Figur 114.

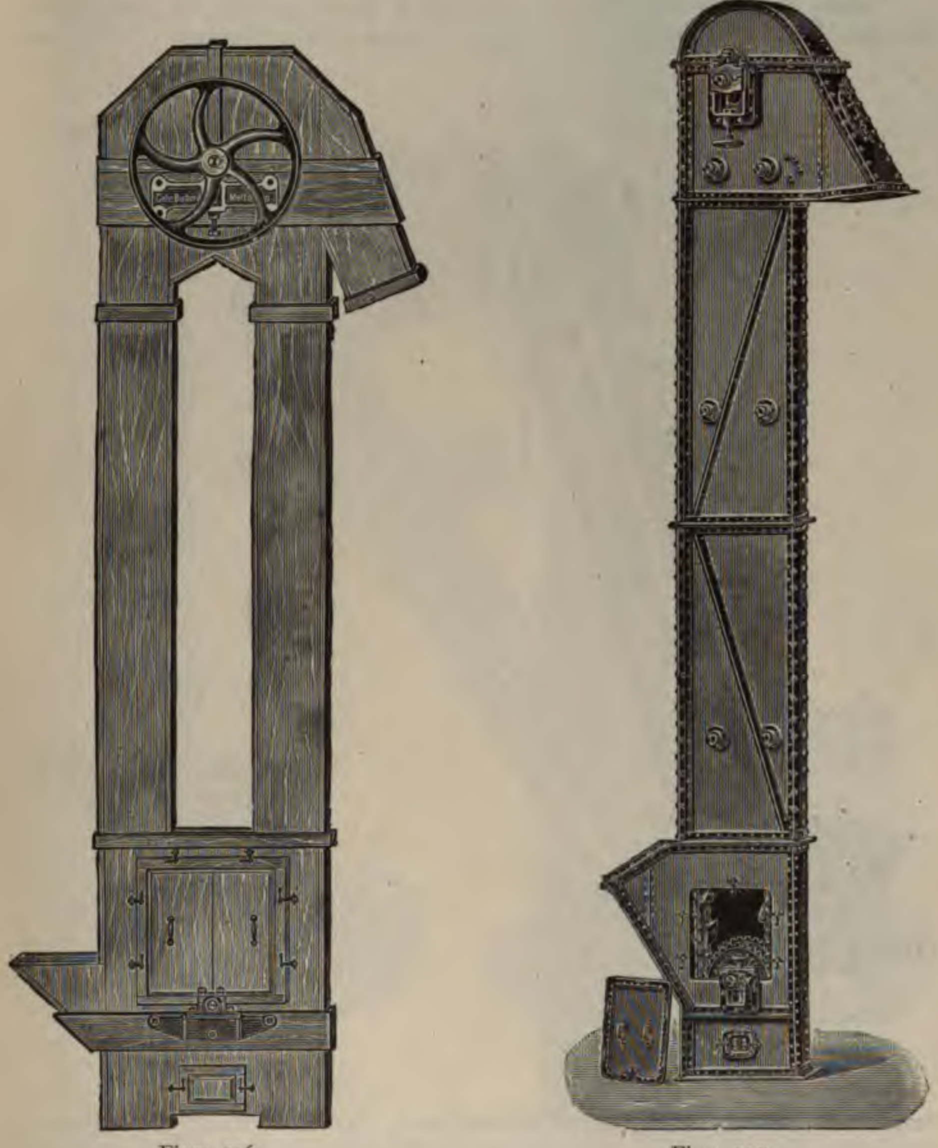
Figur 113.

Figur 115.

Antrieb durch Rädervorgelege und einem Spannlager am Fußstück, sowohl die Einfüllvorrichtung, als auch der Abfülltrichter ist durch Pfeile angedeutet. Handelt es sich um die Hebung von Fördergut, welches fein gemahlen ist und daher zur Staubbildung neigt, so werden die Elevatoren in geschlossenen Kästen angebracht. Eine solche Ausführung zeigt Figur 113 in der Seitenansicht, während

die Figuren 114 und 115 das Elevatorkopfstück mit Stirnradvorgelege und festmontierten Lagern bezw. das Elevatorfußstück aus Eisenblech mit zwei seitlichen Spannlagern zum Festspannen der Kette darstellt.[1]

In den Figuren 116—119 sind einige Ausführungen der Gebr. BURBERG in



Figur 116. Figur 117.

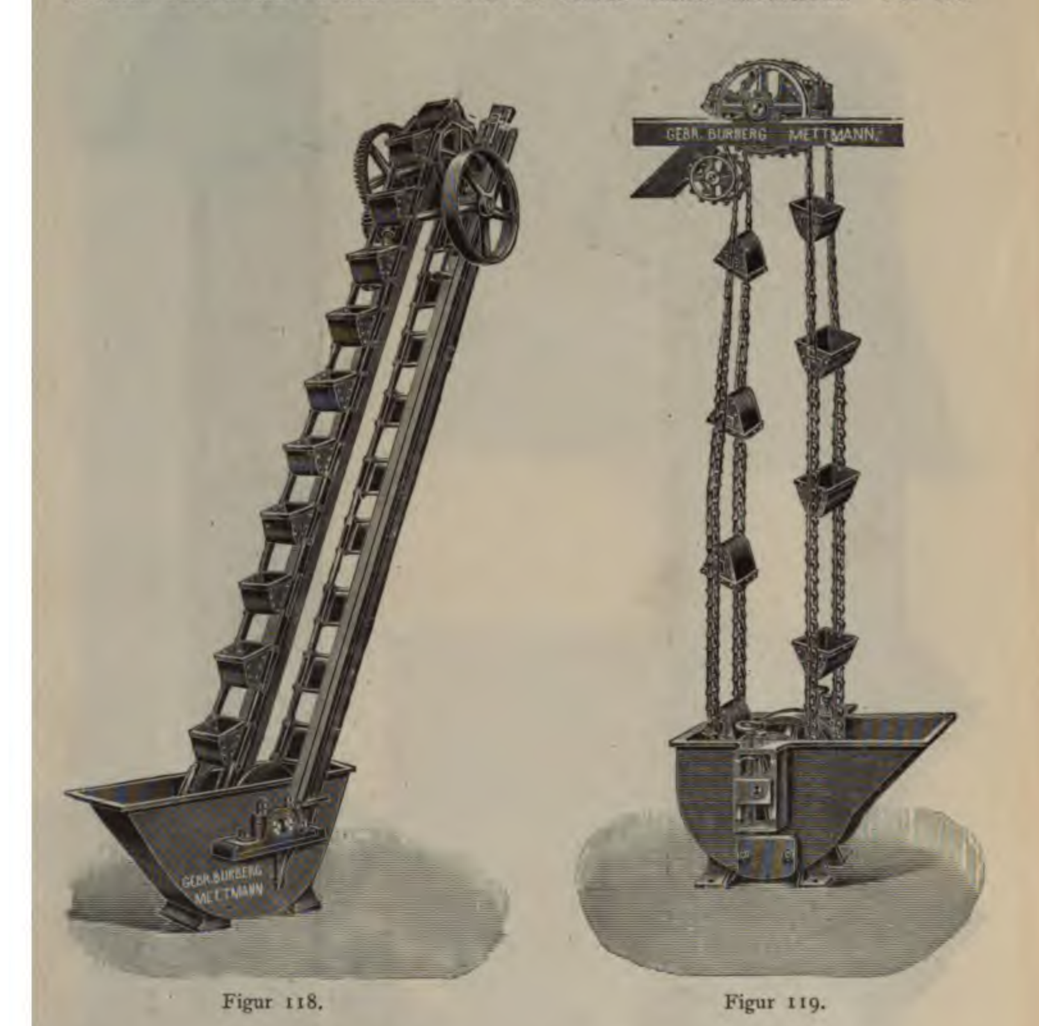
Mettmann bei Elberfeld-Düsseldorf abgebildet. Die beiden ersteren sind mit geschlossenen eisernen bezw. hölzernen Kästen versehen und namentlich für gemahlene und geschrotete Chemikalien, Gewürze, Drogen, Farbstoffe, gemahlenes Holz,

[1] Figuren 110—115 zeigen Ausführungen der Maschinenfabrik Gebr. COMMICHAU in Magdeburg-Sudenburg.

trockene Erde, Sand, Gips, Kreide, Zement, Kalk, Ton, Ölsamen, Phosphat, Knochenmehl, Salpeter usw. geeignet.

Die geschlossenen Elevatoren eignen sich daher besonders für Anlagen, bei welchen die Aufstellung im Freien stattfinden muß, wie z. B. bei Schiffselevatoren und solchen zum Entladen und Beladen von Eisenbahnwagen usw.

Zum Transport von Erzen, Zuckerrüben, Zementsteinen, Chamottesteinen, feuchten Materialien bedient man sich am besten offener Elevatoren. Für letz-

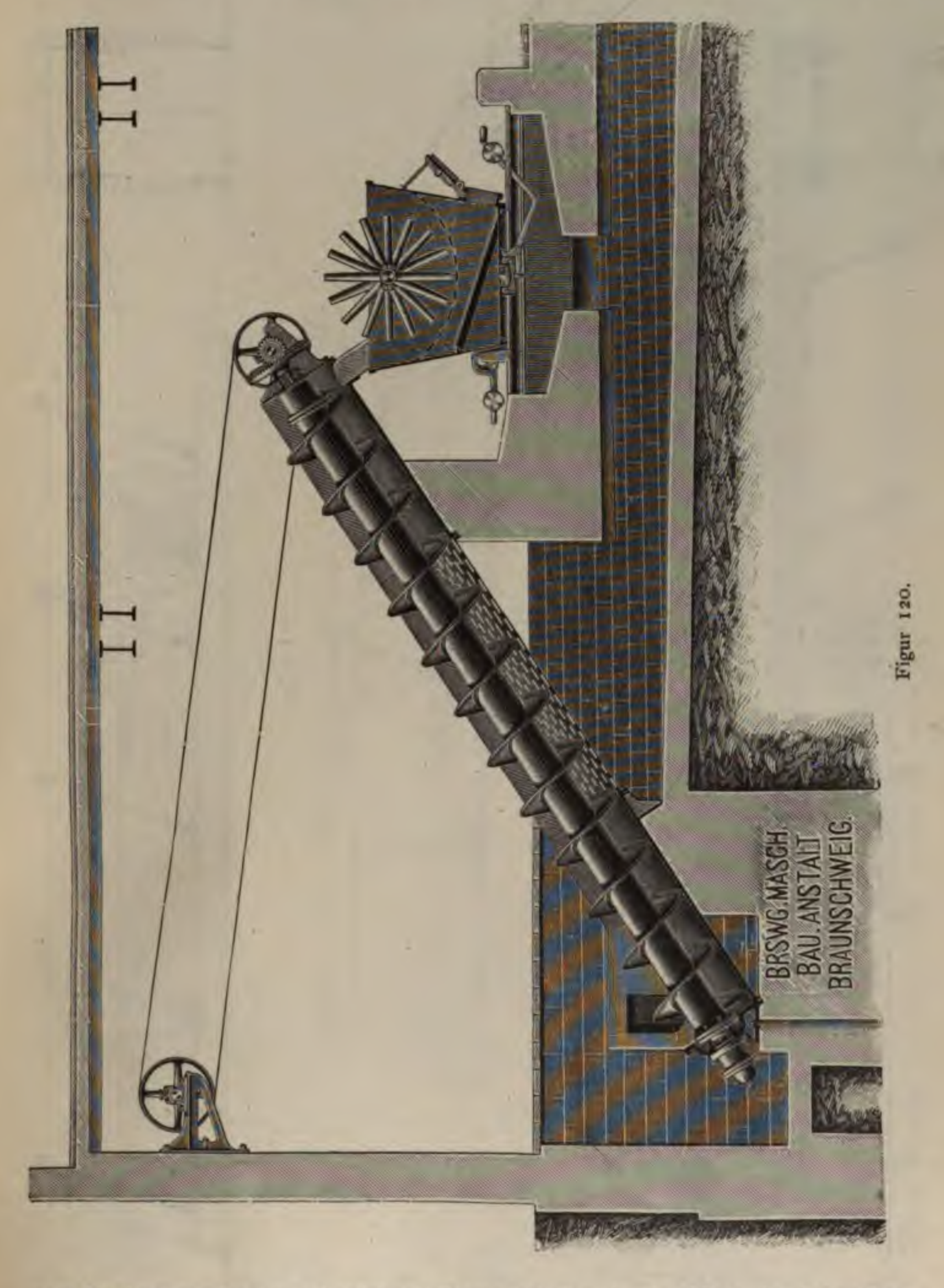



Figur 118. Figur 119.

tere werden häufig Becher aus gelochtem Blech angewandt, damit die Flüssigkeit, welche in dem Fördergut enthalten ist, leicht abfließen kann. Die Elevatoren der vorgenannten Firma werden in Becherbreiten von 100—1000 mm bei einer Leistung von 2000—55 000 l pro Stunde und einem Kraftbedarf von etwa 0,2 bis 9 PS. ausgeführt. Die Umdrehungszahl der Antriebsscheiben beträgt hierbei etwa 60—80 in der Minute und die Fördergeschwindigkeit je nach dem Fördergut etwa 0,2—1 m in der Sekunde,

Für Hebungen um einen geringeren Betrag, wobei zugleich eine horizontale Ortsveränderung gewünscht wird, dienen an Stelle der Becherwerke geneigte

Transportschnecken. Eine Ausführung dieser Art ist in Figur 120 dargestellt, welche zum Transport von Rüben bezw. Rübenschnitzeln in Zuckerfabriken Anwendung findet. Der Antrieb der Schnecke erfolgt am oberen Ende durch eine

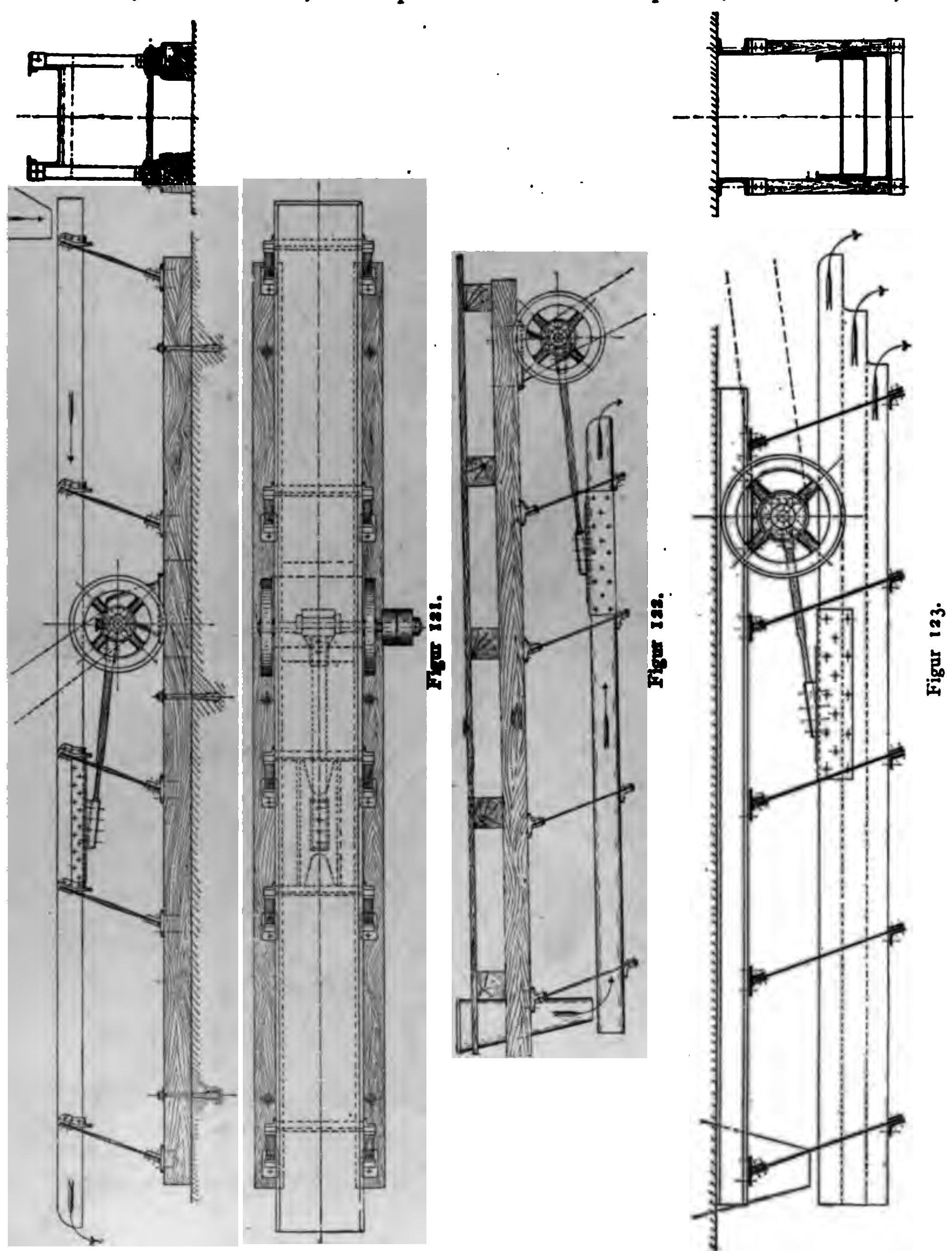



Figur 120.

vom Deckenvorgelege aus betriebene Riemenscheibe, in der Mitte der Schneckenrinne ist das Gehäuse oder die Rinne siebförmig durchlöchert zum Abfluß des Schmutzwassers.

## B. Vorrichtungen zum horizontalen Transport.

Die wichtigsten hierher gehörigen Vorrichtungen sind Schwingtransportrinnen, Schubrinnen, Transportschnecken und Spiralen, Förderrohre,

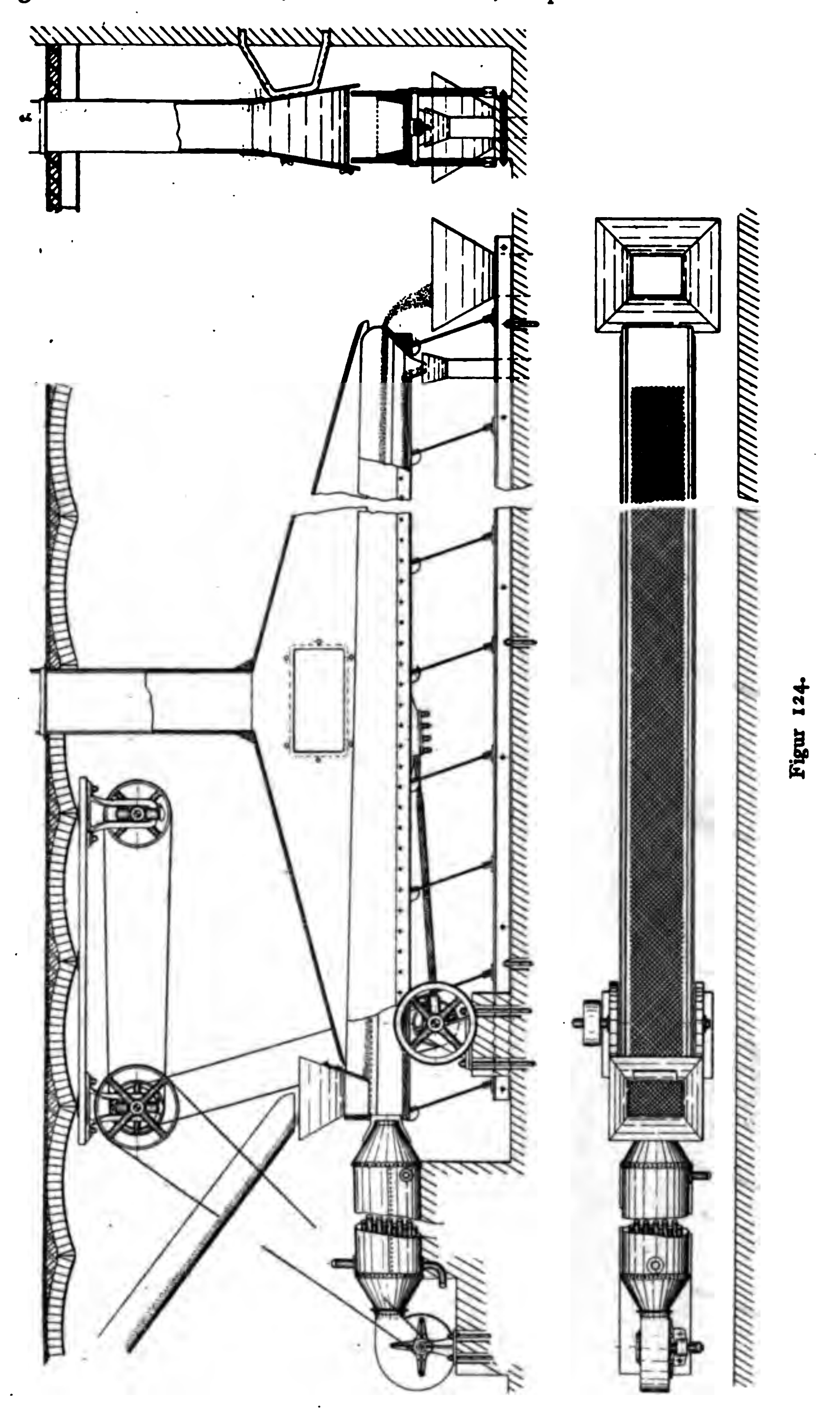


Figur 121. Figur 122. Figur 123.

Gurt- oder Bandtransporteure, Gratzertransporteure.

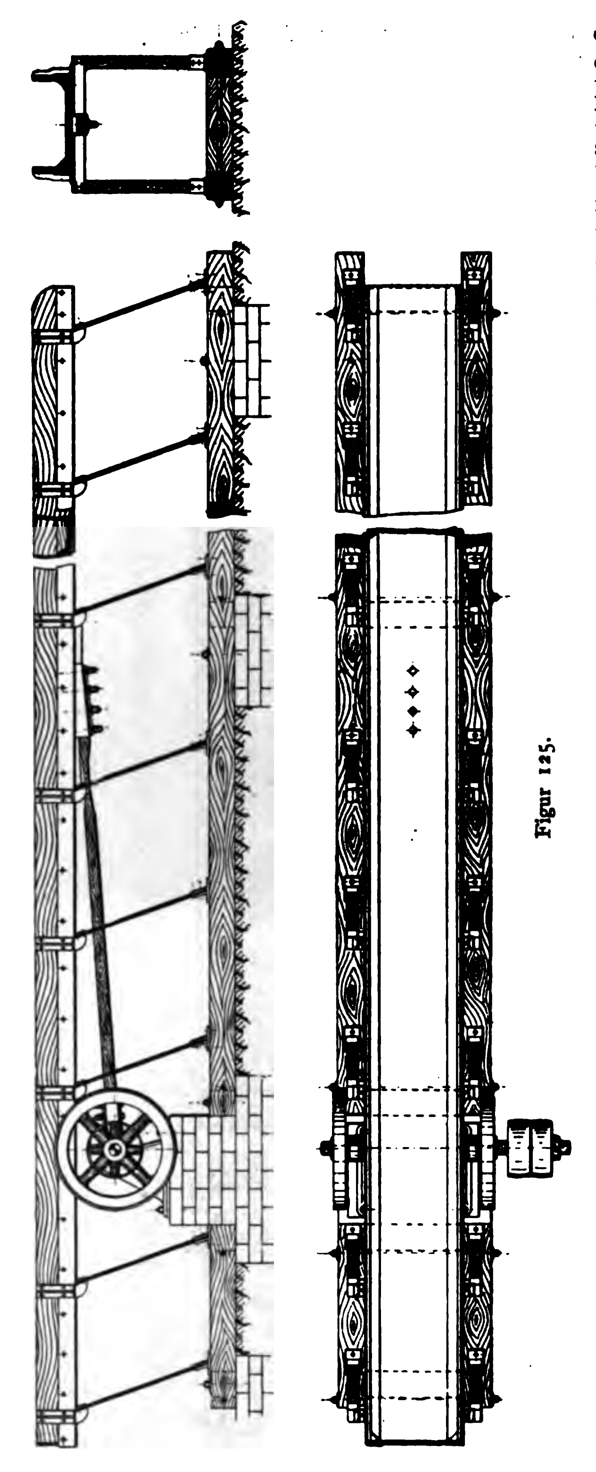
Die allgemeine Anordnung von Schwingtransportrinnen, welche entweder in stehender oder in hängender Anordnung ausgeführt werden, zeigt Figur 121.

Die Rinnentröge, welche man je nach der Art und den Eigenschaften des Fördergutes aus Schwarzblech, verzinktem Blech, Kupferblech oder Holz in den



Figur 124.

verschiedensten Stärken herstellt, erhalten schräg stehende Unterstützungen durch Holz- oder Rohrfedern oder durch starre Metallstangen und werden vermittels


Figur 125.

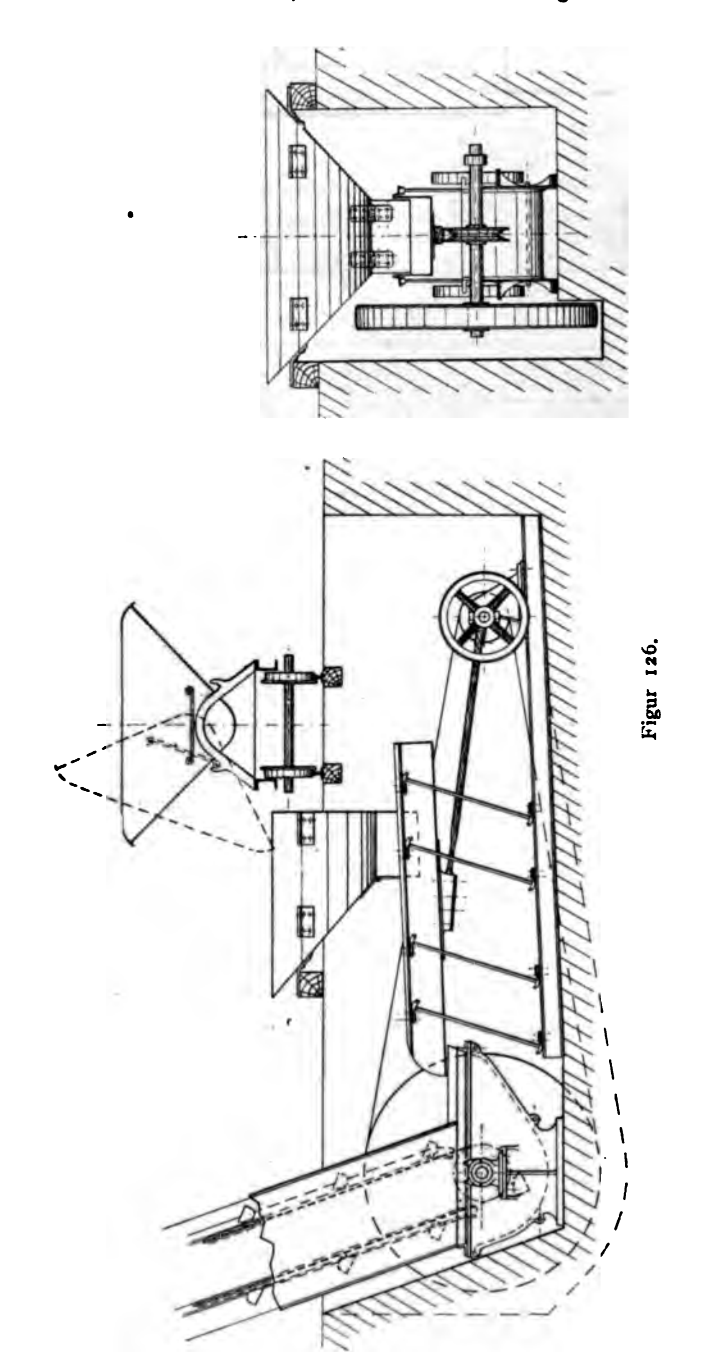
eines geeigneten Antriebes durch eine federnd befestigte Pleuelstange in eine hin- und herschwingende Bewegung versetzt. Durch diese Schüttelbewegung wird das Material im Troge vorwärts gefördert und so vollständig unbeschädigt an seinen Bestimmungsort geschafft. Für die Wahl der Unterstützung sind die Belastung der Rinne, die Beschickungsweise, sowie die Temperatur des Raumes, in welchem die Rinne Aufstellung finden soll, und die in demselben herrschende Feuchtigkeit maßgebend.

Figur 122, p. 176, zeigt eine solche Rinne, welche an der Decke aufgehangen ist und in solchen Fällen Anwendung findet, in welchen Platzmängel oder die Vermeidung kostspieliger Überbrückungen und Unterbauten dies gebietet. Häufig werden auch mehrere Rinnen übereinandergelegt, in welchen Fällen man dieselben zugleich zum Reinigen und Sortieren des Fördergutes verwenden kann, wozu die Böden teilweise oder vollständig durch Siebe ersetzt werden, wie es in Figur 123, p. 176, dargestellt ist. Endlich werden die Förderrinnen auch gleichzeitig zum Trocknen von Materialien verwandt, da dieselben sich hierzu vermöge ihrer Längenausdehnung und der Schichtung des Materials auf denselben besonders gut eignen. Eine Ausführung dieser Art stellt Figur 124 dar. Durch eine geeignete Vorrichtung, z. B. einen Winderhitzer, hindurch, welcher durch Abdampf oder frischen Dampf erwärmt wird und durch ein vorgelagertes Schleudergebläse die erforderliche Luft zugeführt erhält, wird die Luft hocherwärmt in die Förderrinne eingeblasen.

Der große Vorteil bei der Trocknung durch diese Rinnenanlagen besteht darin, daß die zu trocknenden Stoffe in keiner Weise beschädigt werden können und

infolge ihrer eigenartigen Fortbewegung sehr lebhaft mit der durchstreichenden, heißen Luft in Berührung kommen.

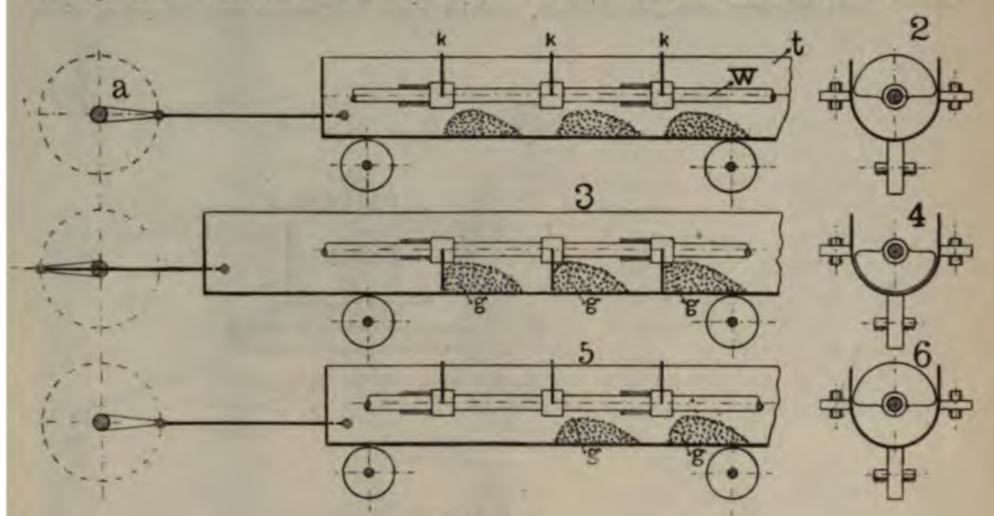
Zum Fördern von Materialien, welche eine Berührung mit Metallen nicht



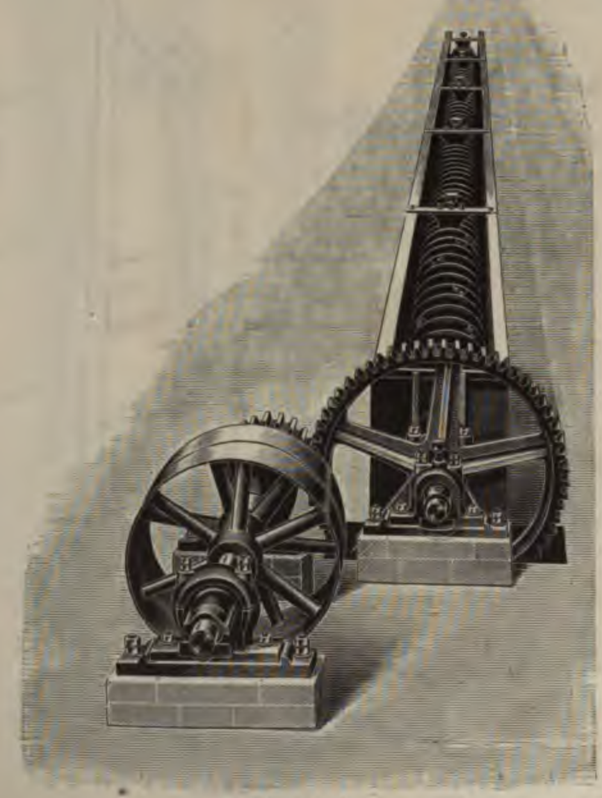
Figur 126.

zulassen, z. B. Zellulose, Ton, Salzen usw. verwendet man Rinnen mit Holztrögen, welche in einem Winkeleisenrahmen eingeschraubt sind, der auf den Unterstützungsfedern ruht und daher leicht auswechselbar ist. Figur 125 zeigt eine

solche Ausführung. Die Verbindung einer Kippvorrichtung mit Sammelbehälter, Transportrinne und Elevator ist aus Figur 126 zu ersehen. Die im Vorstehenden




Figur 127.

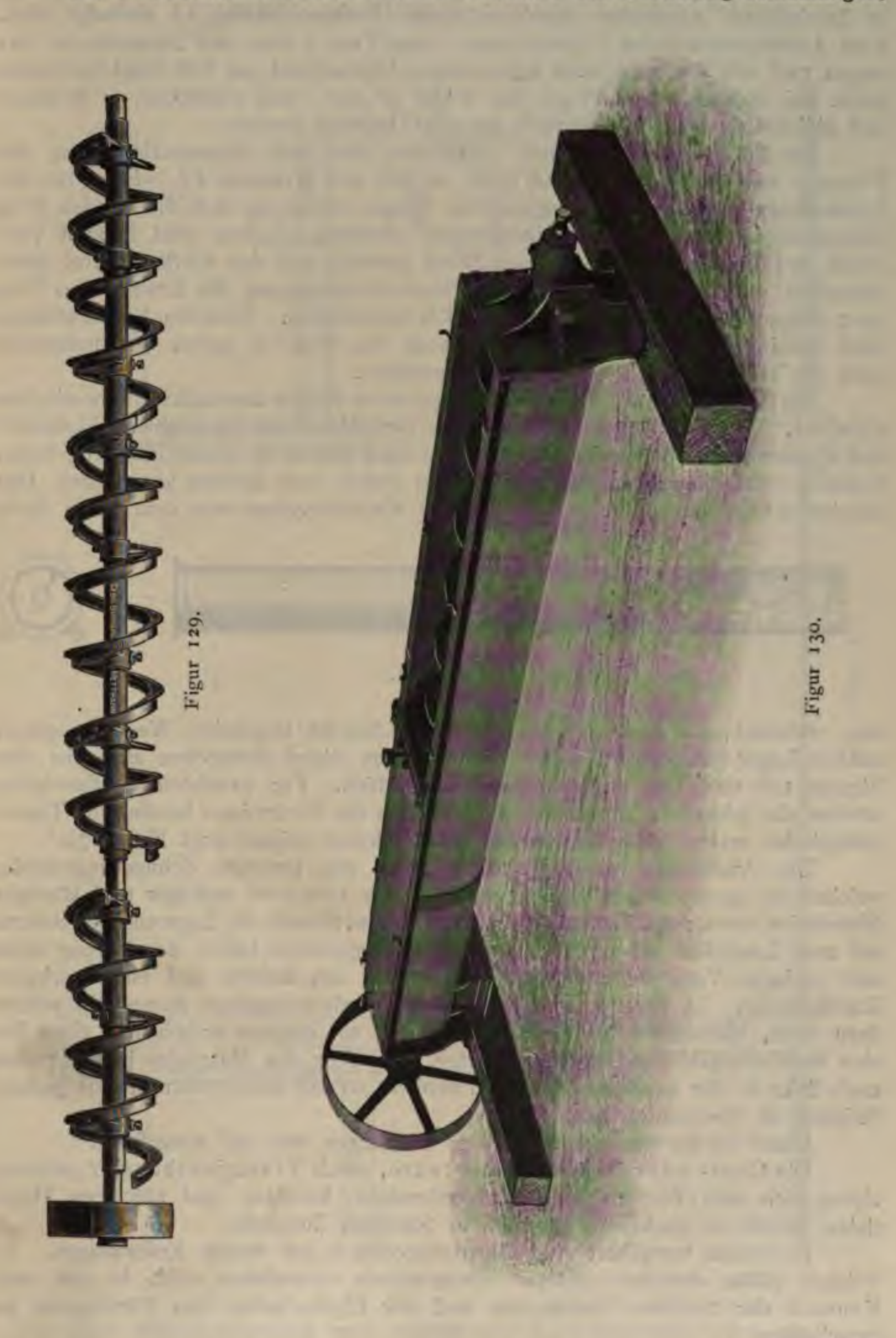


Figur 128.

abgebildeten Ausführungen der Firma Maschinenfabrik Gebr. COMMICHAU in Magdeburg-Sudenburg werden in Breiten der Rinnen von 200—1000 mm für

eine stündliche Leistung bei mehlartigen Materialien von 24—120 hl, bei körnigem, faustgroßem Material von 48—240 hl ausgeführt.

Die Förderschubrinnen dienen besonders zur Förderung schlammigen,



Figur 129.

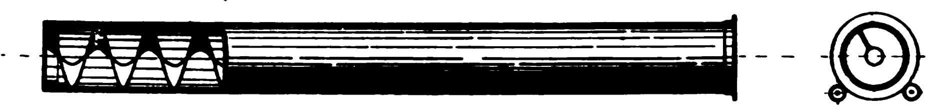
Figur 130.

erdigen und pulverförmigen Gutes, sowie für Kohlen und gemischte Massen, für deren Transport sich Schnecken, Spiralen und andere Transportvorrichtungen

weniger gut eignen. In Figur 127, p. 180, ist eine solche Vorrichtung schematisch dargestellt. Dieselbe besteht aus einem Troge von halbkreisförmigem Querschnitt und einer im Mittelpunkt desselben angeordneten drehbaren Welle *w*, an welcher in bestimmten Abständen halbkreisförmige Kratzerscheiben *kk* befestigt sind. Eine Antriebsvorrichtung *a* dient dazu, den Trog *t* vor- und rückwärts zu bewegen und die Welle *w* beim jedesmaligen Hubwechsel um 180 Grad zu drehen bezw. bei feststehendem Troge die Welle *w* vor- und rückwärts zu bewegen und gleichzeitig beim Hubwechsel um 180 Grad zu drehen.

Die Förderwirkung entsteht durch die Vor- und Rückwärtsbewegung des Troges *t* und die Drehung der Welle *w* mit den Kratzern *kk*, welche bei der jedesmaligen Umkehr der Bewegung des Troges erfolgt, so daß das in den Trog gelangende Fördergut *gg* abteilungsweise vorwärtsgeschoben wird. Beim Vorschub des Troges sind die Kratzer *kk* so gestellt, daß das Fördergut frei unter denselben durchgeht, während bei der Rückwärtsbewegung die Kratzer den Trog quer absperren und so das Gut vor sich herschieben. Dieselbe Förderwirkung wird erzielt, wenn bei feststehendem Troge die Welle *w* neben der drehenden auch die Vor- und Rückwärtsbewegung ausführt.

Die Transportschnecken und Spiralen finden namentlich in chemischen Fabriken, Zuckerfabriken, Zementwerken, Getreide- und Gipsmühlen, Holzstoff- und Papierfabriken Anwendung. Dieselben sind immer in einem Blechtrog bezw. Holztrog oder einer gemauerten Mulde aus Beton oder Zement angeordnet. Der Antrieb erfolgt durch Riemenscheiben und Rädervorgelege von dem einen Ende



Figur 131.

aus, während das andere Ende der die Schnecke tragenden Welle in einem soliden Lager gelagert ist. Zwei Anordnungen dieser Schnecken sind aus den Figuren 128 und 129 ohne weiteres verständlich. Für grobkörnige Materialien werden die Schnecken durch nur am Umfange die Förderrinne berührende Transportspiralen ersetzt. Die Ausführung einer solchen Spirale zeigt Figur 130.[1]

Die Ausführung eines Förderrohres mit innerem Schneckengewinde, welches im ganzen rotiert und namentlich zum Transport mehliger und körniger Materialien dient, zeigt Figur 131, wobei rechts im Schnitt die Lagerung des Rohres auf zwei Laufrollen erkenntlich ist. Diese Förderrohre haben den Vorzug eines sehr geringen Verschleißes, völliger Entleerung des Rohres und eines geringen Kraftbedarfes. In Figur 132 ist eine solche Förderrohranlage dargestellt, welche dazu dient, Materialien aus einem Gebäude in ein anderes zu schaffen, ohne daß eine Verbindungsbrücke erforderlich wäre. Der Weg des Materiales ist von rechts nach links in der genannten Figur zu denken, so daß das Förderrohr eine geringe Steigung zu überwinden hat.

Diese Förderrohre werden bis zu Steigungen von 30° ausgeführt.

Die Gurt- oder Bandtransporteure, auch Transportbänder genannt, eignen sich zum Fördern jedes pulverförmigen, körnigen und stückigen Materiales, sowohl in trockenem als auch in feuchtem Zustande.

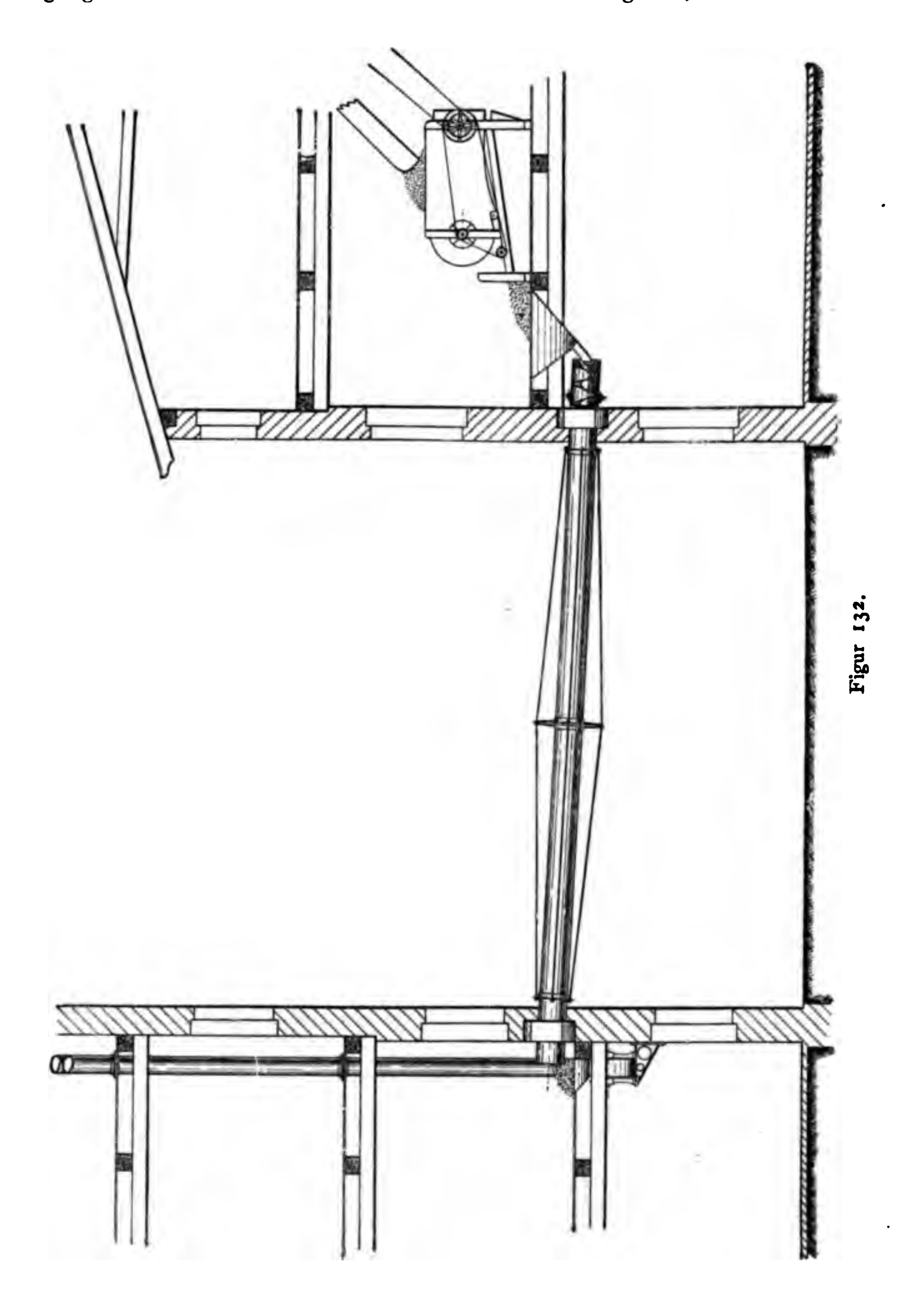
Besonders vorteilhaft sind Gurttransporteure bei weiten Enfernungen. In welchen Fällen dieselben anderen Fördermitteln vorzuziehen sind, ist nur nach Kenntnis der örtlichen Verhältnisse und der Eigenschaften des Fördergutes zu entscheiden.

---

[1] Gebr. BURBERG in Mettmann.

Der Antrieb erfolgt je nach der Länge und Breite des Gurtes durch Riemenscheiben oder Rädervorgelege,

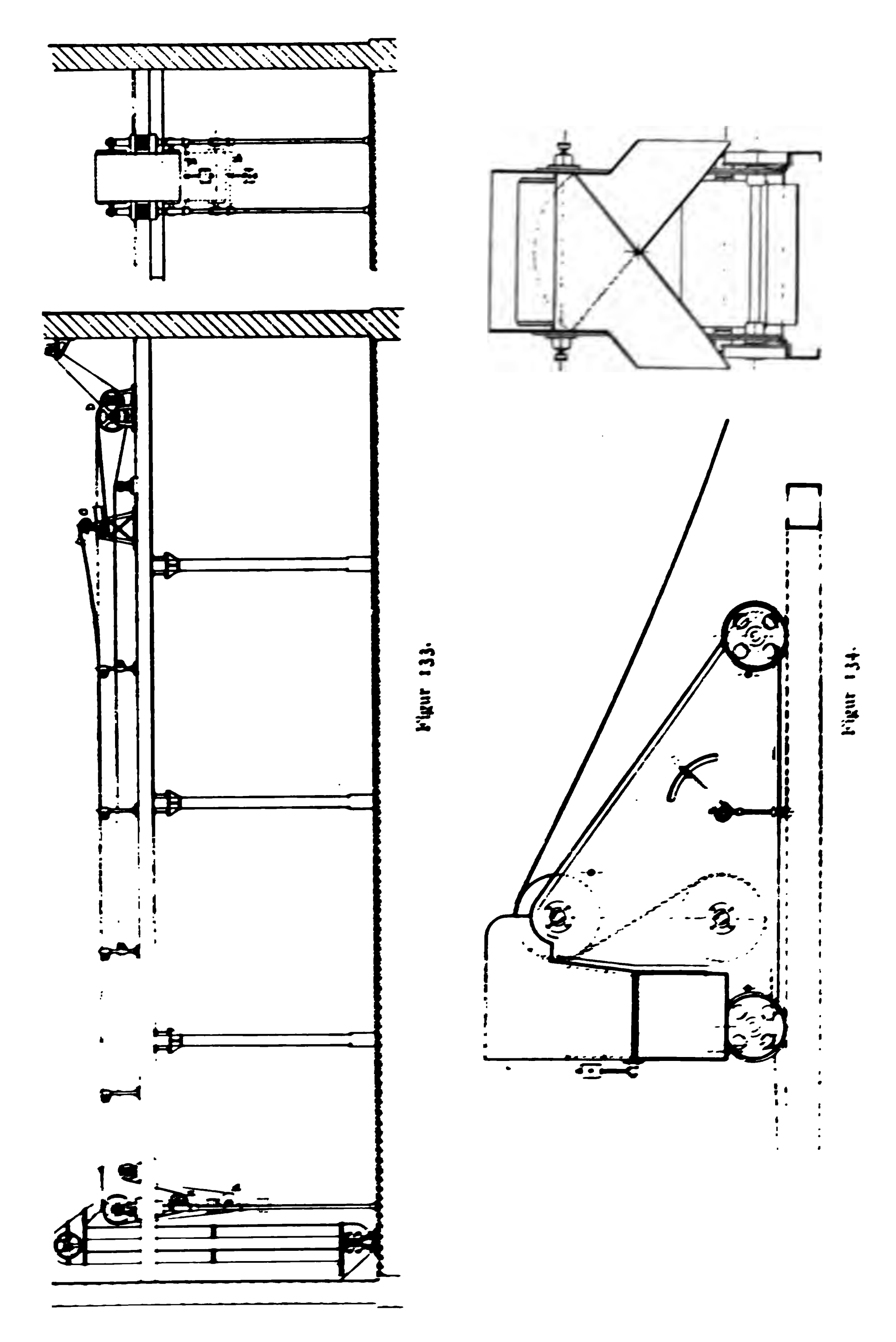
Gurttransporteure fördern horizontal wie auch ansteigend. Kommt die Steigung dem Rutschwinkel des Materiales annähernd gleich, so setzt man auf



Figur 132.

den Gurt Mitnehmerleisten auf, welche ein Zurückrutschen oder -rollen des Materiales verhindern.

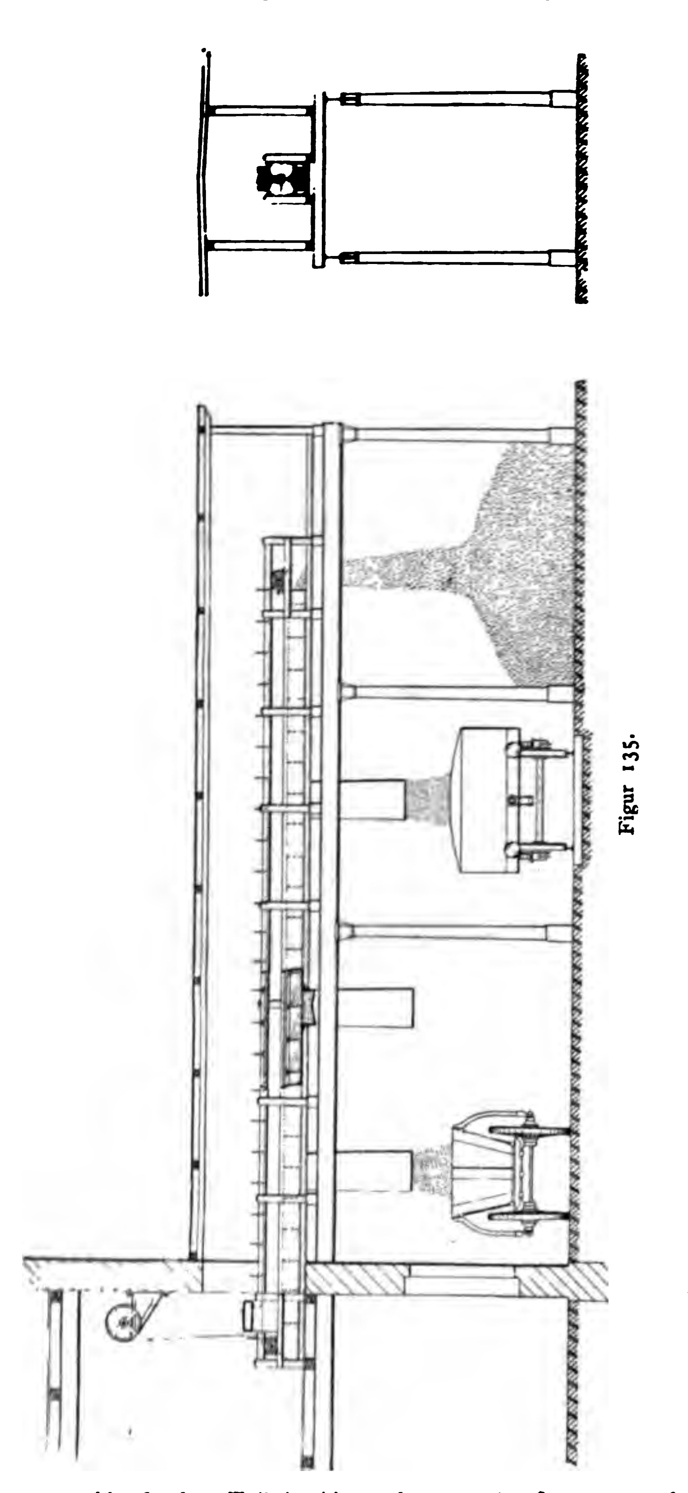
Die Gurttransporteure bestehen im wesentlichen aus einem endlosen Gurt



Figur 133.

Figur 134.

[illegible], Balata, Baumwolle, eiserne Gliederbänder, Stahldraht, welcher [illegible] [illegible] unterstützt ist, die für den belasteten Teil in Abständen von [illegible]—4.



Figur 135.

für den leer zurücklaufenden Teil in Abständen von 4—6 m angeordnet werden. Für die Bestimmung der Zwicshenräume, in welchen Tragrollen anzuordnen sind, sind die Schwere des Materiales und die Breite des Gurtes maßgebend.

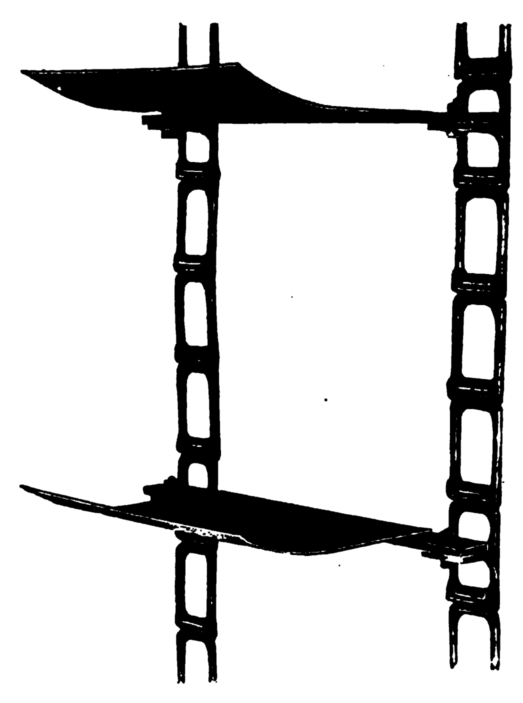
Die Tragrollen wählt man für leichtere Bänder aus Holz mit eisernen Achsen, für schwerere ganz aus Eisen.

Zur Erhöhung der Leistung und Verhinderung eines seitlichen Verstreuens bei körnigem Material pflegt man muldenförmig ausgedrehte oder schräg zueinander stehende Tragrollen anzuwenden, wodurch sich der Gurt alsdann durchbiegt.

Für Gurttransporteure normaler Ausführung nimmt man Antriebstrommeln aus Gußeisen, für besonders schwer ausgeführte solche aus Trommelscheiben mit Holzbelag.

Die Endstation der Gurttransporteure wird vielfach zugleich als Spannvorrichtung ausgebildet.

Ein fahrbarer Abwurfwagen gestattet es, das Material an jeder beliebigen

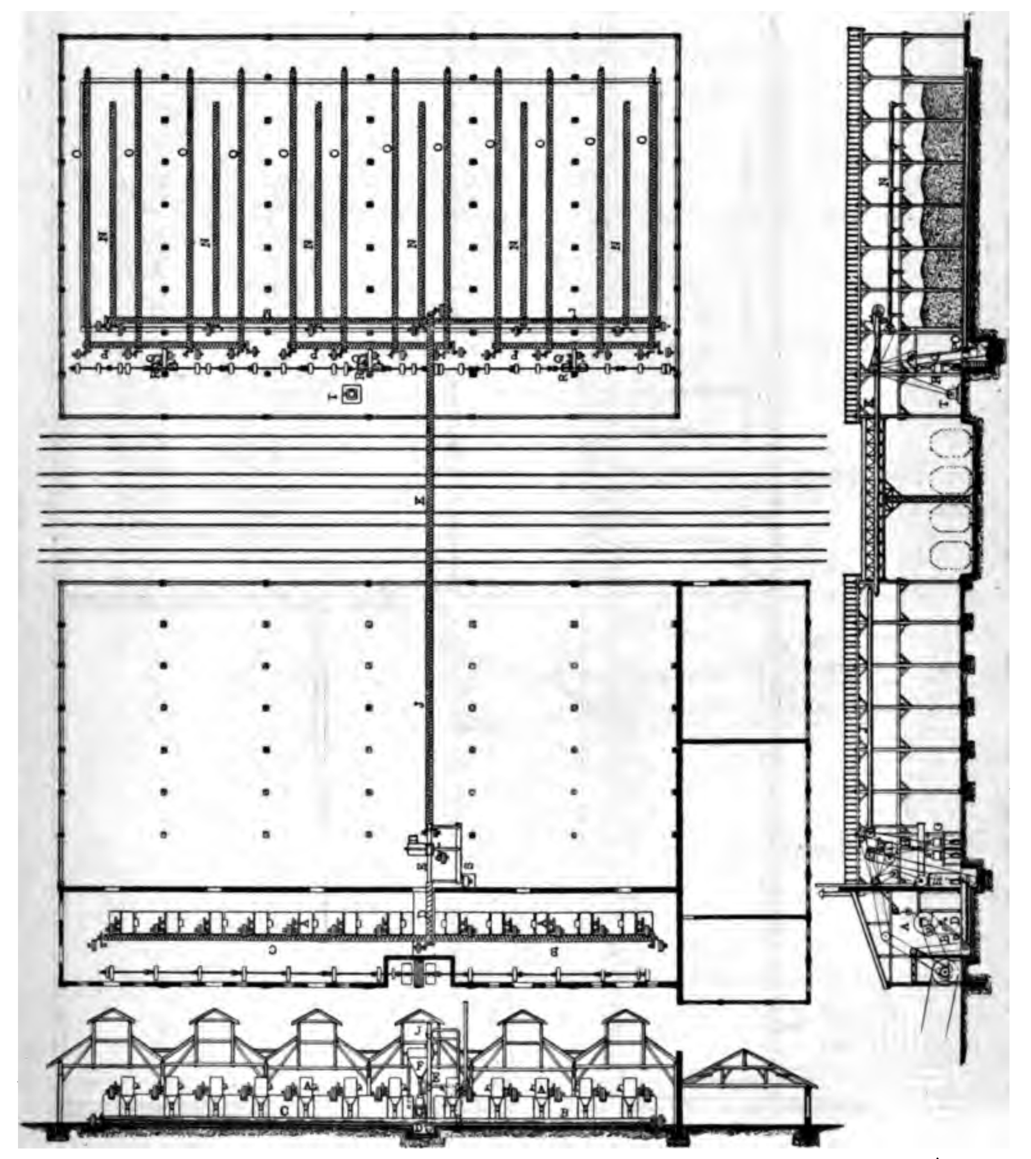


Figur 136.

Stelle des Transporteurs abzuziehen. Will man das Material nur an einzelnen bestimmten Stellen ablaufen lassen, so führt man den Gurt an diesen Stellen über zwei Rollen, wodurch das Material je nach Bestimmung rechts oder links herunterfällt.

Die Anordnung einer solchen Gurt- oder Bandtransportvorrichtung der Firma Gebr. Commichau in Magdeburg-Sudenburg mit einer ausschaltbaren Abfuhrvorrichtung ist aus Figur 133 zu ersehen. Durch den Elevator *A* wird das Gut auf das Band gebracht, welches durch den Antrieb *D* am Ende bewegt wird. Die Spannvorrichtung *B* mit Gewichtsbelastung ist in dem Freilaufe des Gurtes eingeschaltet, *C* ist die ausschaltbare Abwurfvorrichtung oder der Abfuhrwagen, welcher in Figur 134 in größerem Maßstabe dargestellt ist, wobei der Abwurf durch Verstellung einer Klappe entweder nach links, wie gezeichnet, oder nach rechts (punktierte Stellung der Klappe) erfolgen kann.

Unter Kratzertransporteuren versteht man Transportbänder, bei welchen an Stelle der Gurte Ketten vorhanden sind. An denselben sind in bestimmten Abständen Rechen oder volle Kratzer aus Metall oder Holz befestigt, welche das Material in Führungsrinnen vor sich herschieben. Figur 135 zeigt die allgemeine Anordnung einer solchen Kratzertransportvorrichtung, während Figur 136 eine Kette mit vollen, schaufelförmigen Kratzern darstellt.



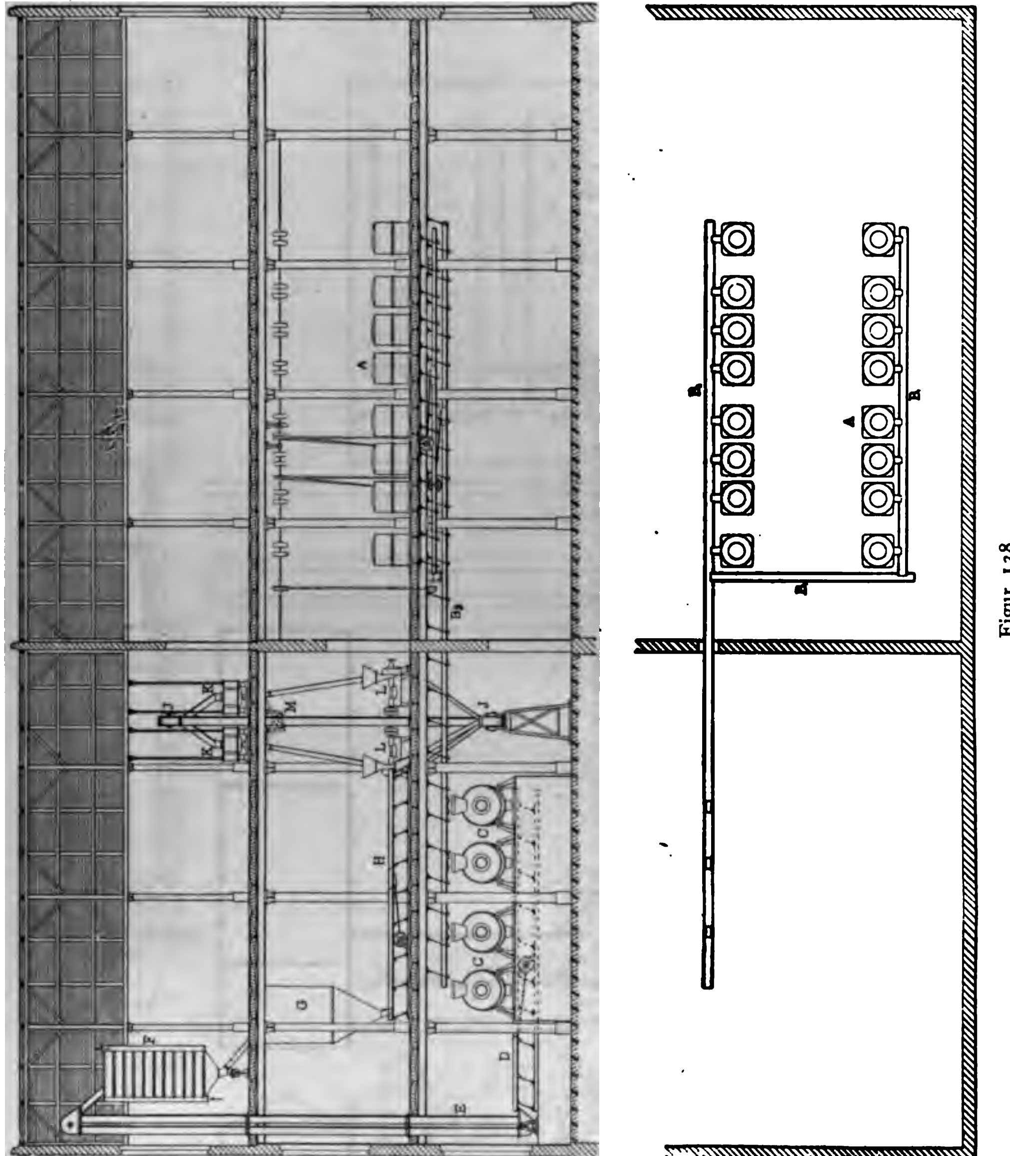
Figur 137.

Die allgemeine Anordnung einer Transportanlage für ein Thomasschlackenmahlwerk nach Ausführung der mehrfach vorgenannten Firma Gebr. Commichau ist in Figur 137 dargestellt.

Aus den Kugelmühlen *A* fällt das Material in die Schnecken *B* und *C*, welche es durch die Querschnecke *D* dem Elevator *E* zuführen.

Darauf passiert das Material die Siebtrommel *F* und gelangt entweder in die automatische Wage *G*, um direkt zum Versand abgesackt zu werden, oder durch den Elevator *H* und die Schnecken *J*, *K*, *L* und *N* in die Silos.

Aus den Silos wird das Material durch die Bodenschnecken *O* und *P*



Figur 138.

wieder zurückgeschafft und den Elevatoren *Q* zugeführt, welche es nach den automatischen Wagen *R* heben.

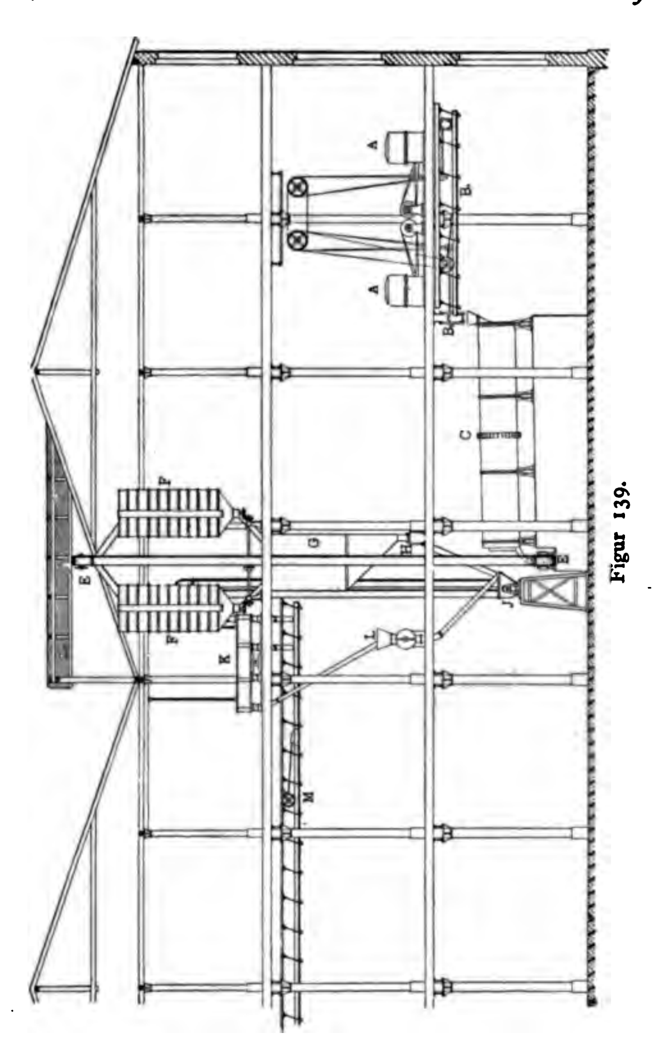
Die Anordnung einer Transportanlage mit Förderrinnen, Elevatoren usw. einer Zuckerraffinerie zeigt Figur 138 und 139 nach Ausführung derselben Firma Maschinenfabrik GEBR. COMMICHAU in Mageburg-Sudenburg.

Bei derselben gelangt der Zucker von den Zentrifugen *A* in die Rinnen *B*, welche ihn den Granulatoren *C* zuführen.

Rinne *D* und Elevator *E* fördern alsdann den Zucker nach der Kühlvorrichtung *F*, von wo er nach Passieren des Silo *G* durch die Rinne *H* und den Elevator *J* nach den Plansichtern *K* geschafft wird.

Von den Plansichtern führt eine mehrteilige Rinne *M* nach den Vorratsilos.

Gröbere Stücke können von den Sichtmaschinen nach den Mühlen *L* abgeleitet werden, von denen aus sie in das Fußstück des Elevators *J* fallen.



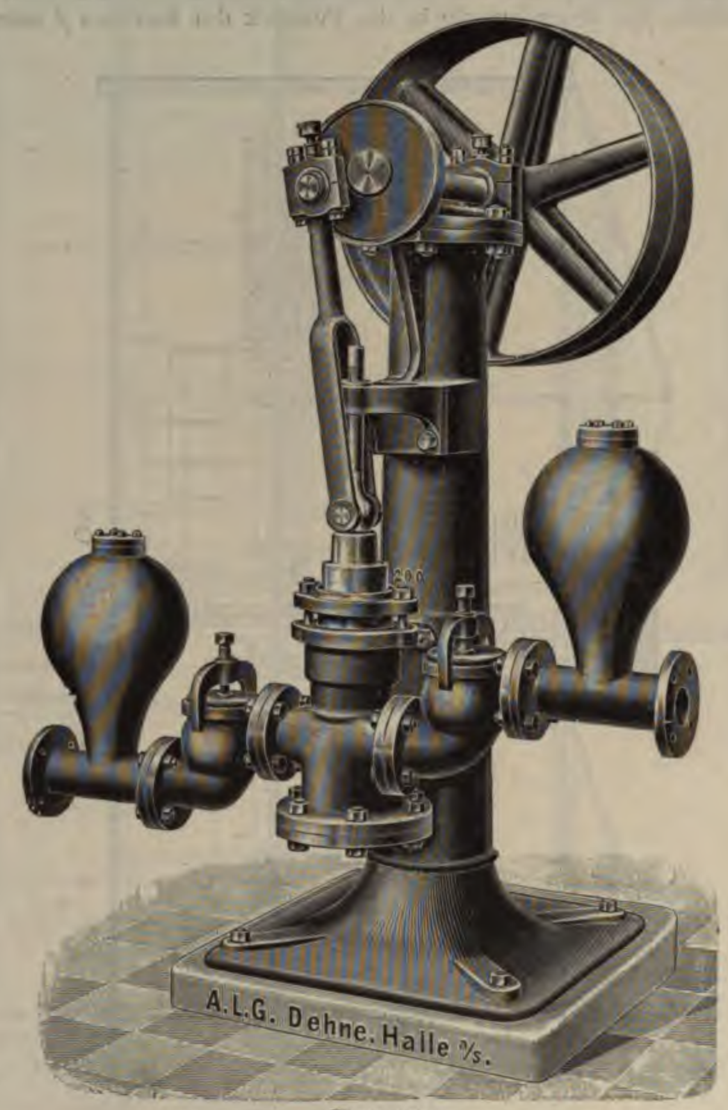
Figur 139.

## § 2. Hebe- und Fördermaschinen für Flüssigkeiten; Pumpen- und Druckluft-hebevorrichtungen.

Vielleicht ebenso wichtig wie die Förderung fester, granulierter und pulver- und staubförmiger Körper der chemischen Industrie, welche im vorigen Paragraphen besprochen war, und sicher noch weit häufiger zu lösen ist die Frage nach der Wahl geeigneter Maschinen zur Förderung von Flüssigkeiten aller Art, Wasser, Laugen, Säuren, Fetten, Ölen, Salzlösungen, breiartigen, also sehr dickflüssigen Körpern usw. Hierzu dienen die Hebe- und Fördermaschinen für flüssige

Körper, welche man entweder als Pumpen oder als Drucklufthebevorrichtungen hinsichtlich ihrer Bauart und Wirkungsweise unterscheiden kann.

Bei der ersteren Klasse, den Pumpen, findet zur Förderung der Flüssigkeit ausnahmslos entweder ein geradlinig hin- und herbewegter, oder ein oszillierender, oder ein fortlaufend sich umdrehender, fester Körper Anwendung.




Figur 140.

Bei der zweiten Klasse dagegen wird zur Fortbewegung der Flüssigkeit der Überdruck eines gasförmigen Körpers, Druckluft, Wasserdampf oder irgendein anderes unter Druck stehendes Gas, z. B. die Abgase einer Wärmekraftmaschine, benutzt, welcher Körper auf die Oberfläche der Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäße einwirkt und dadurch die Flüssigkeit allmählich aus dem Gefäße verdrängt.

Wie bereits [illegible]erfallen demnach die Pumpen in vier Hauptklassen:

A. Kolbenpumpen mit geradlinig hin- und hergehenden Kolben.
B. Kolbenpumpen mit schwingenden oder oszillierenden Kolben oder Flügelkolben, auch Flügelpumpen genannt.
C. Pumpen mit umlaufendem Kolben, Kapselpumpen mit einem, zwei oder mehreren Flügeln oder Kolben.
D. Kreiselpumpen oder Zentrifugalpumpen mit einem mit großer Geschwindigkeit umlaufenden Kreisel- oder Schaufelrad.

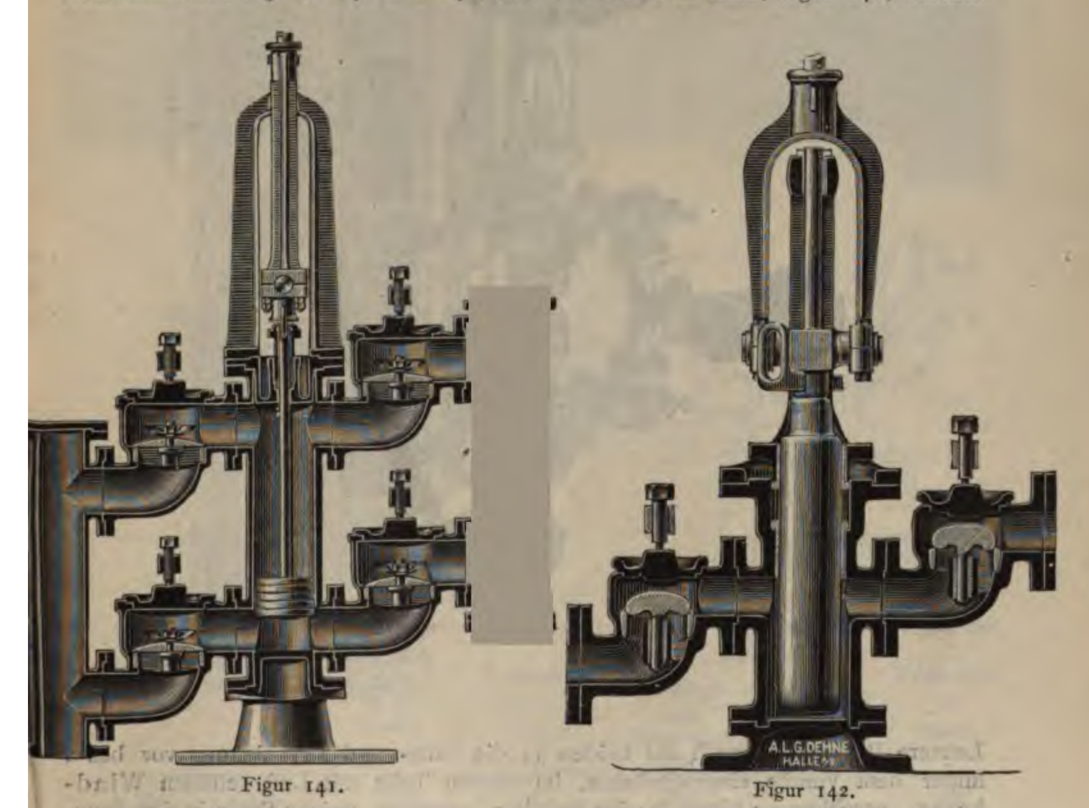
Die Einteilung der durch einen gasförmigen Körper betriebenen Wasserhebevorrichtungen erfolgt nach der Art und Weise, in welcher die Flüssigkeitsbewegung vor sich geht, wonach man unterscheidet:

A. Flüssigkeitshebevorrichtungen durch Luft- oder Dampfdruck und
B. Flüssigkeitshebevorrichtungen, welche durch einen bewegten Strahl von Druckluft, Dampf, Gas oder irgendeiner gasförmigen, zuweilen auch tropfbaren Flüssigkeit bewegt werden, sogenannte Strahlapparate.

## I. Die Pumpen.

### A. Die Kolbenpumpen.

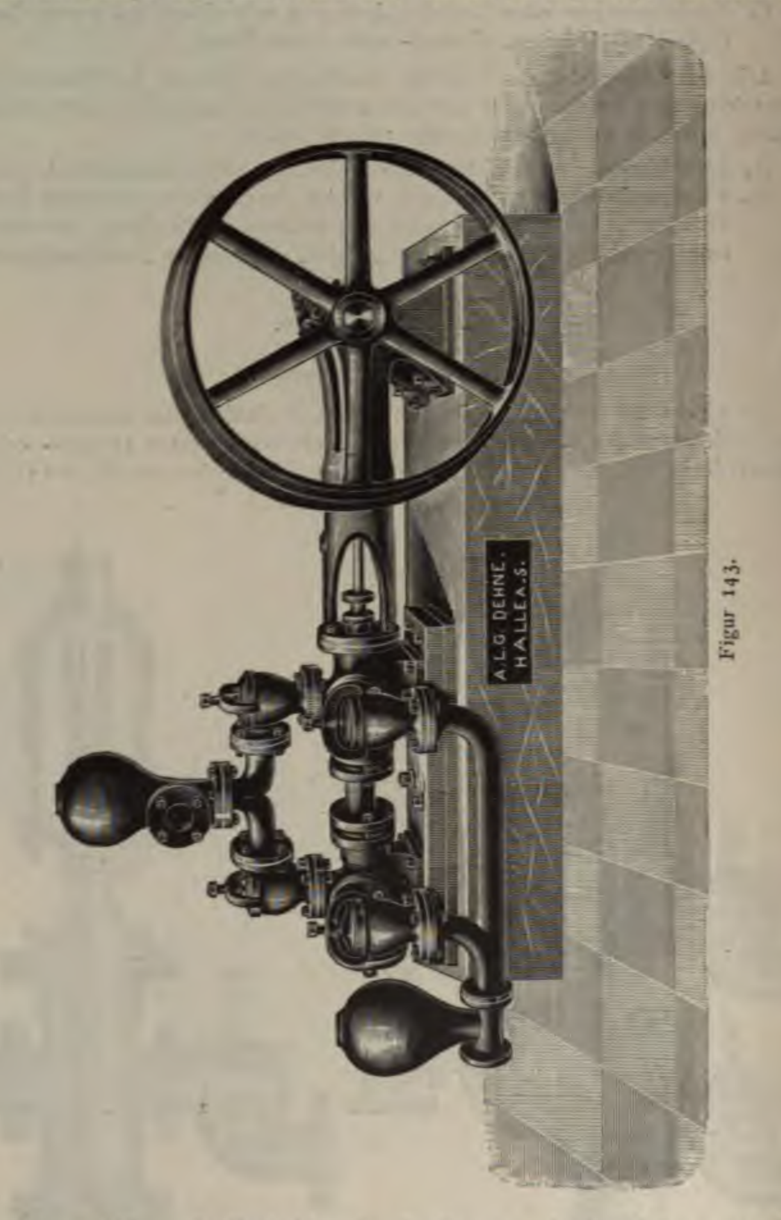
In einem mit zwei oder vier Ein- bezw. Auslaßkanälen versehenen Zylinder bewegt sich entweder ein massiver Kolben, ein sogenannter Plunger- oder auch Taucherkolben, Figuren 140 und 142, oder ein Scheibenkolben, Figur 141, welcher




Figur 141. Figur 142.

durch eine dünne, mittels einer Stopfbüchse nach außen geführten Kolbenstange bewegt wird. Die Pumpe ersterer Art heißt schlechtweg Plungerpumpe, die letztere einfach Kolbenpumpe.

Die ersteren sind meistens einfach wirkend und dienen zum Fördern von Flüssigkeiten aller Art, sowohl von klaren, als auch von schlammigen und trüben Flüssigkeiten. In Figur 142 ist links das Saugventil, rechts das Druckventil im Schnitte dargestellt. Der Antrieb erfolgt durch eine gegabelte Pleuelstange von einer über der Pumpe liegenden Welle aus, wie es aus Figur 140 zu ersehen ist.



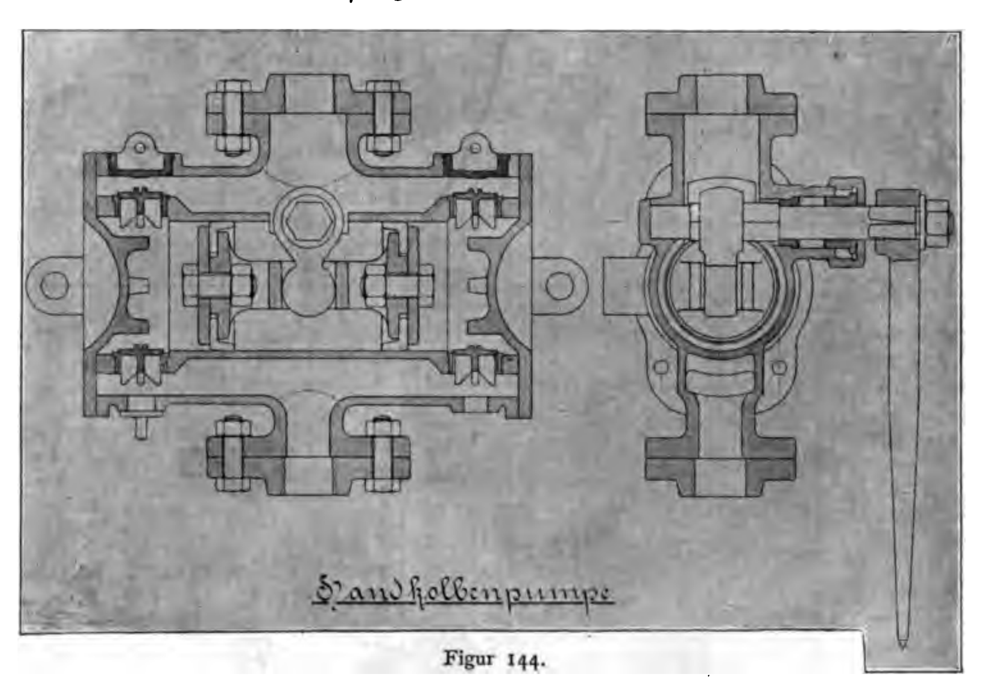
Figur 143.

Letztere Pumpe läßt auch die beiden in die Saug- und Druckleitung vor bezw. hinter dem Ventile eingeschalteten, im oberen Teile mit Luft gefüllten Windkessel, geschlossene birnenförmige Behälter, erkennen, welche Stöße in den Saug- und Druckleitungen aufnehmen sollen.

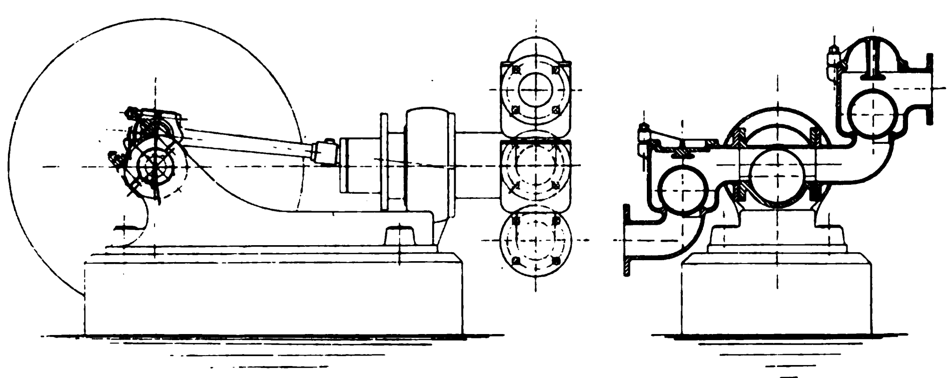
Die Ausführung einer doppeltwirkenden, liegenden Plungerpumpe mit Riemenantrieb ist aus Figur 143 zu erkennen, bei welcher die beiden Saugventile einen

gemeinschaftlichen Saugwindkessel haben und die beiden Druckventile durch ein gegabeltes Verbindungsrohr mit dem gemeinschaftlichen Druckwindkessel verbunden sind.

Diese Pumpen werden in folgenden Hauptabmessungen von der Firma A. L. G. Dehne in Halle a/S. gebaut.

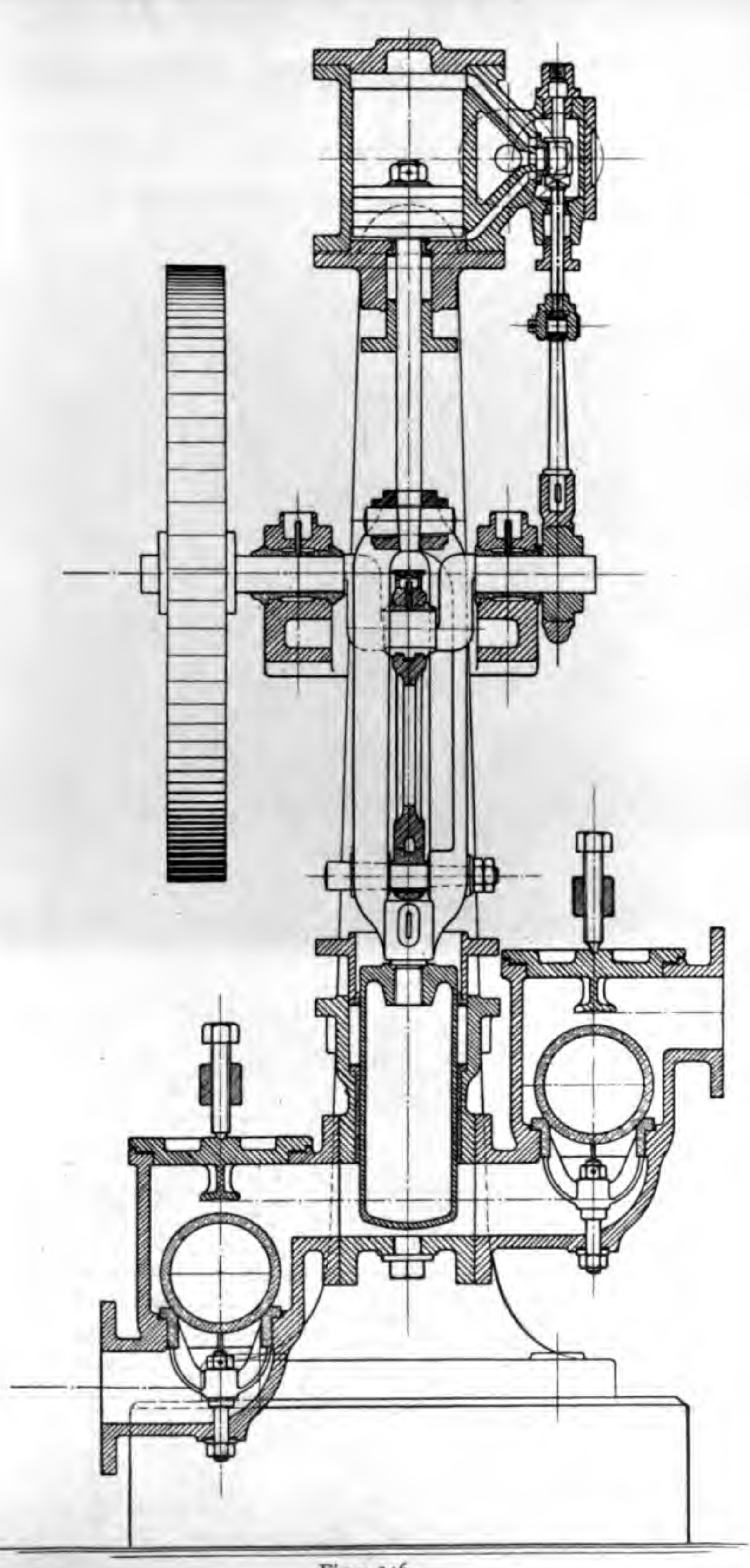



Figur 144.



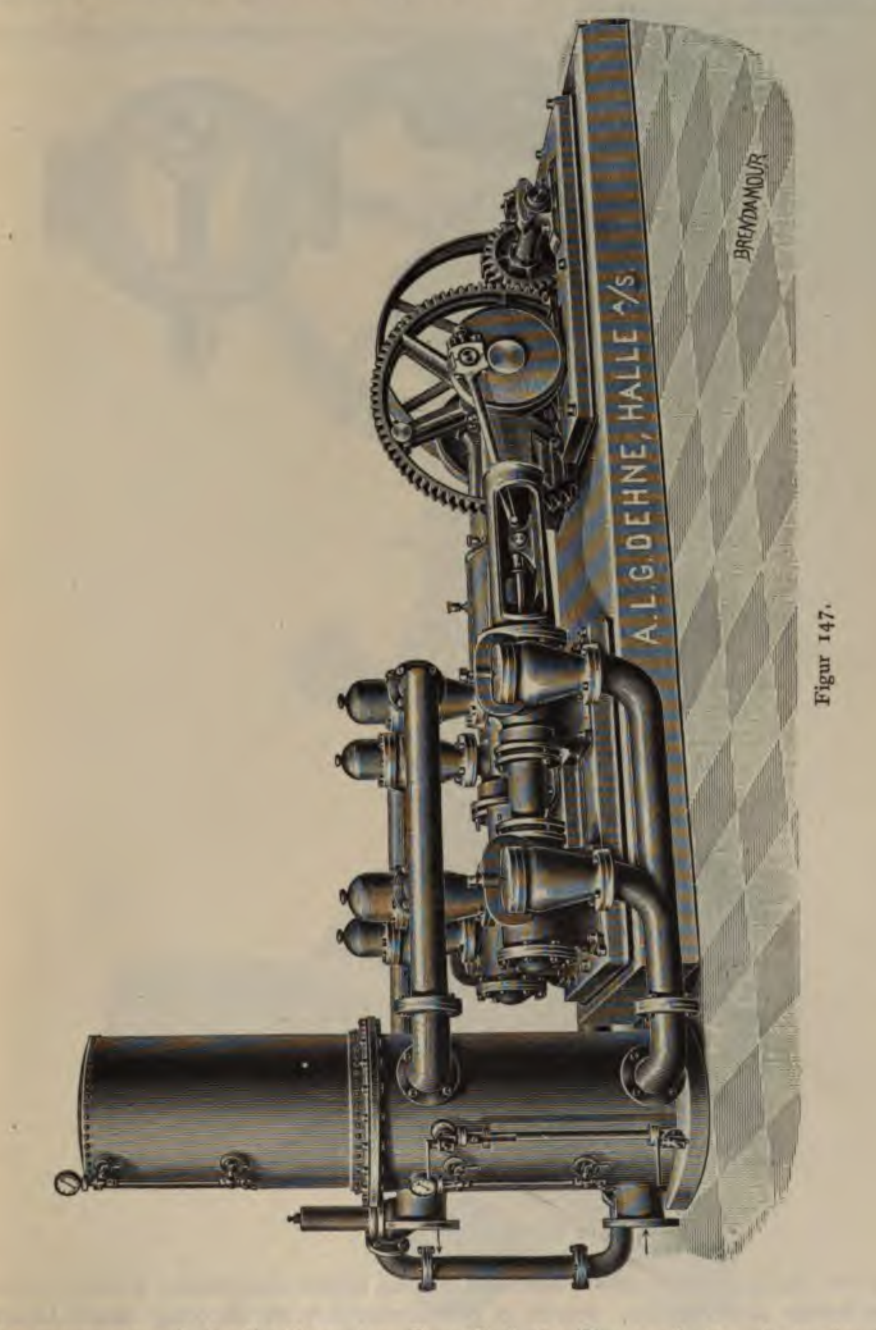
Figur 145.

| Plunger-durchmesser mm | Hub mm | Maximale Leistung in der Stunde Liter | Tourenzahl in der Minute | Durchmesser der Saug- und Druckrohre mm | Durchmesser der Riemenscheibe mm | Preis etwa in Mark |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | 130 | 2400 | 90 | 30 | 500 | 420 |
| 80 | 200 | 6600 | 60 | 50 | 800 | 770 |
| 100 | 250 | 12000 | 60 | 60 | 1000 | 960 |
| 150 | 350 | 30000 | 45 | 100 | 1500 | 1730 |
| 200 | 500 | 60000 | 35 | 150 | 2000 | 3420 |



Figur 146.

Eine einfache Handkolbenpumpe mit innerem Hebelantrieb der Firma Klein, Schanzlin & Becker in Frankenthal stellt Figur 144, eine liegende einfach wirkende Plungerpumpe derselben Firma Figur 145 und eine stehende



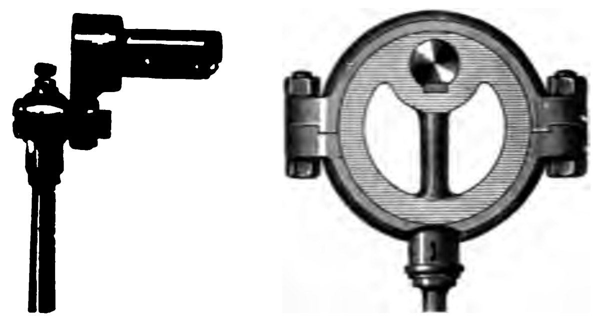

Figur 147.

Plungerpumpe mit darüberliegendem Dampfzylinder Figur 146 dar, deren Anordnungen ohne weiteres verständlich sind.

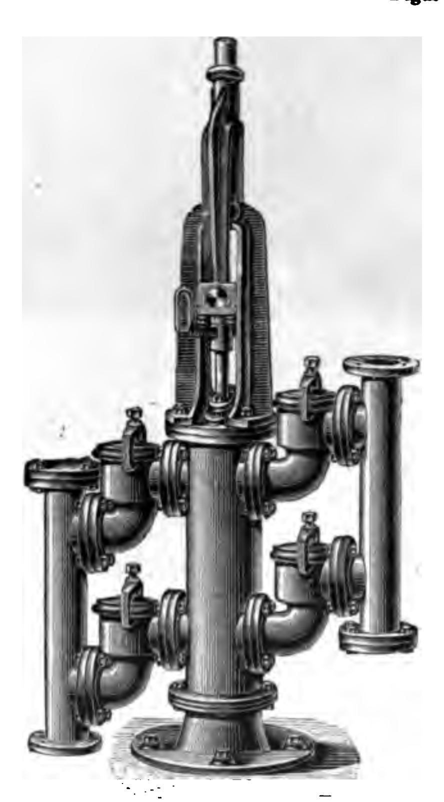
Die Ausführung einer liegenden Zwillingspumpe für Riemenbetrieb mit Rädervorgelege und mit Druckwassersammelbehälter zeigt Figur 147, welche ohne

weiteres nach dem Vorhergehenden verständlich ist. Dieselbe eignet sich namentlich zum Fördern von Flüssigkeiten bei solchen Anlagen, wo Transmissionsbetriebe, Wasserkraft oder elektrischer Antrieb zum direkten oder indirekten Betrieb der Vorgelegswelle vorhanden ist.

Die in Figur 140, p. 191, dargestellte Scheibenkolbenpumpe ist doppeltwirkend:



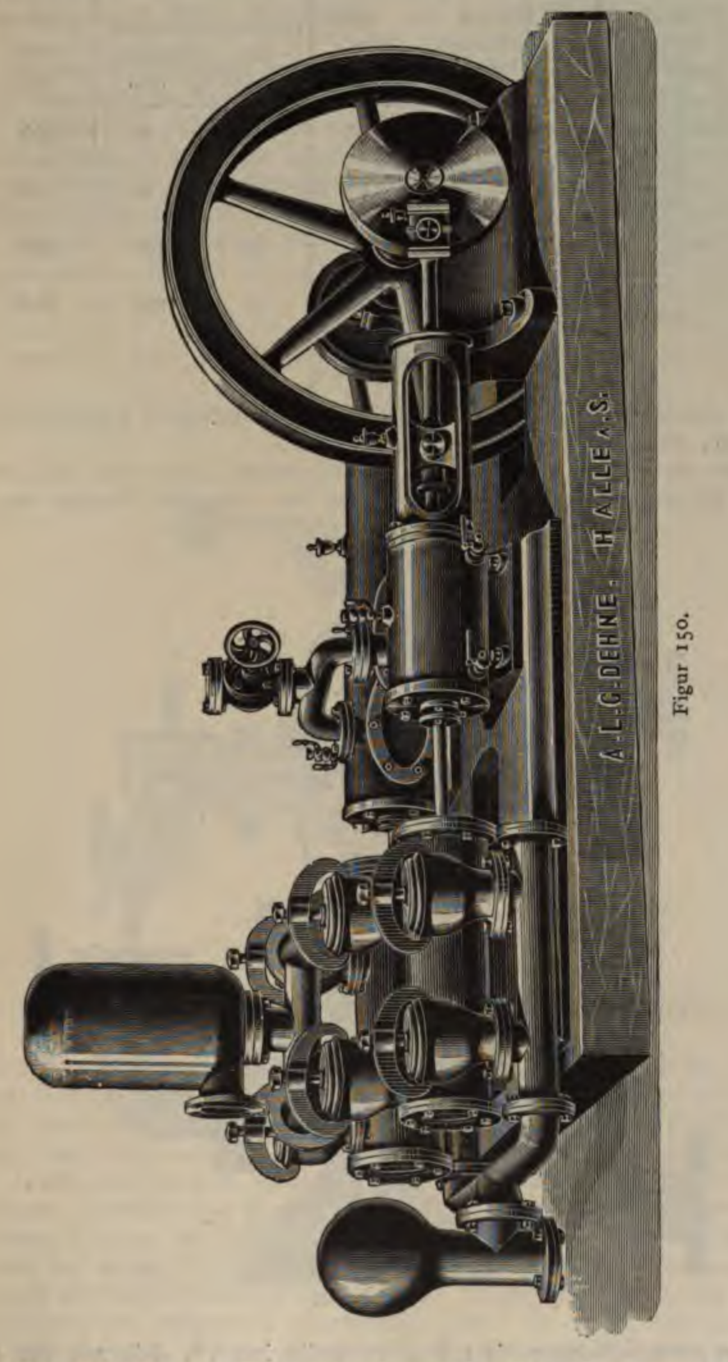
Figur 148.



Figur 149.

auf der linken Seite derselben befinden sich die beiden Saugventile, auf der rechten die beiden Druckventile, welche je gemeinschaftlich an ein Saug- bezw. Druckrohr angeschlossen sind. Diese Pumpen haben für geringere Förderhöhe Gummiklappen, für größere Förderhöhen Metallventile. Die äußere Anordnung derselben, sowie der Antrieb durch ein Exzenter bezw. eine Kurbel ist aus den Figuren 148 und 149 zu ersehen. In liegender Anordnung ist eine solche

doppeltwirkende Dampfkolbenzwillingspumpe, welche demnach vier Saugventile und vier Druckventile, dagegen nur je einen gemeinschaftlichen Saug- und




Figur 150.

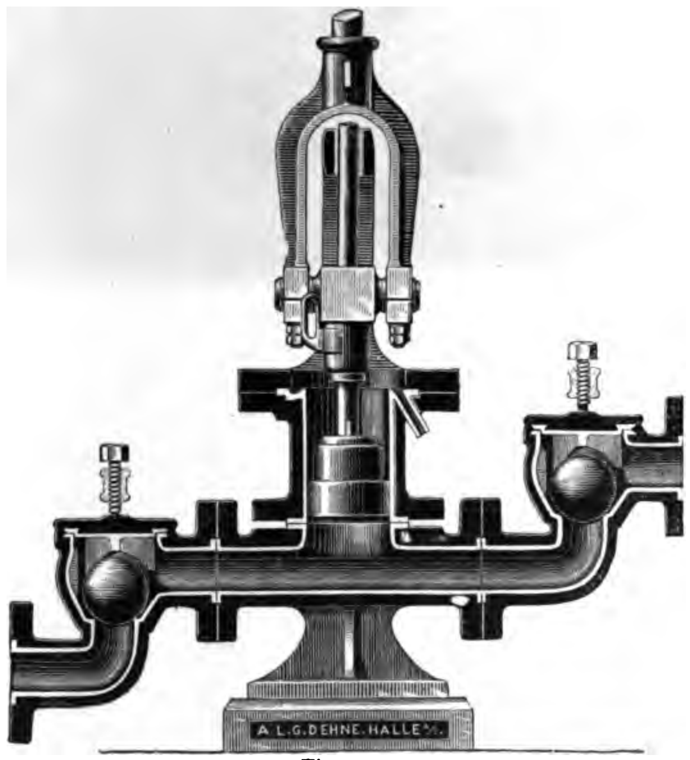
Druckwindkessel besitzt, in Figur 150 dargestellt. Die Abmessungen, Tourenzahlen und Leistungen dieser von A. L. G. Dehne in Halle a/S. ausgeführten Pumpen sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Preise der liegenden doppelten Dampfkolbenpumpen.

| Durchmesser der Pumpenzylinder mm | Durchmesser der Dampfzylinder mm | Kolbenhub mm | Preise der Pumpen Figur 150 Mark | Preise der Windkessel Mark | Maximal-Tourenzahl pro Minute | Maximal-Leistung pro Stunde cbm | Weite der Anschlußrohre mm | Gewicht ca. kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 150 | 175 | 300 | 2900 | 125 | 45 | 50 | 150 | 3500 |
| | 250 | | 3040 | | | | | |
| 175 | 200 | 350 | 3900 | 150 | 40 | 70 | 175 | 5000 |
| | 300 | | 4100 | | | | | |
| 200 | 250 | 400 | 5000 | 200 | 40 | 108 | 200 | 6800 |
| | 350 | | 5300 | | | | | |
| 250 | 300 | 500 | 7400 | 300 | 38 | 200 | 250 | 11500 |
| | 400 | | 7900 | | | | | |
| 300 | 350 | 600 | — | — | 30 | 270 | 300 | — |

In derselben gelten die oberen Zahlen für geringere Dampfdrücke, etwa bis 4 Atm., die unteren für hohe Dampfdrücke.

Für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung sind die sogenannten Säurepumpen, bei welchen es sich um das Fördern von klaren

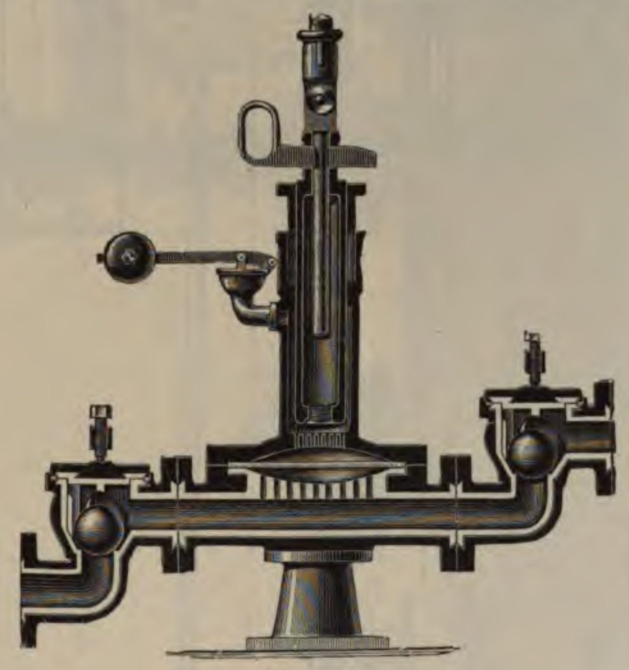



Figur 151.

Säuren in großen Mengen bis auf 10 m Höhe handelt. Die mit der Säure in Berührung kommenden Teile werden hierbei nach Bedarf mit Blei, Zinn oder Hartgummi ausgefüttert, wie es in Figur 151, welche den Vertikalschnitt einer solchen Pumpe wiedergibt, durch die innere weiße Randlinie dargestellt ist. Wie

ersichtlich sind Stoffbüchsen bei dieser Pumpe vollständig vermieden, da eine gute dauernde Verpackung derselben bei Säuren nicht möglich wäre. Der Kolben selbst wird durch eine Gummimanschette gegen die von unten mit ihm in Berührung kommende Säure abgedichtet. Als Ventile dienen Kugeln aus Hartgummi.

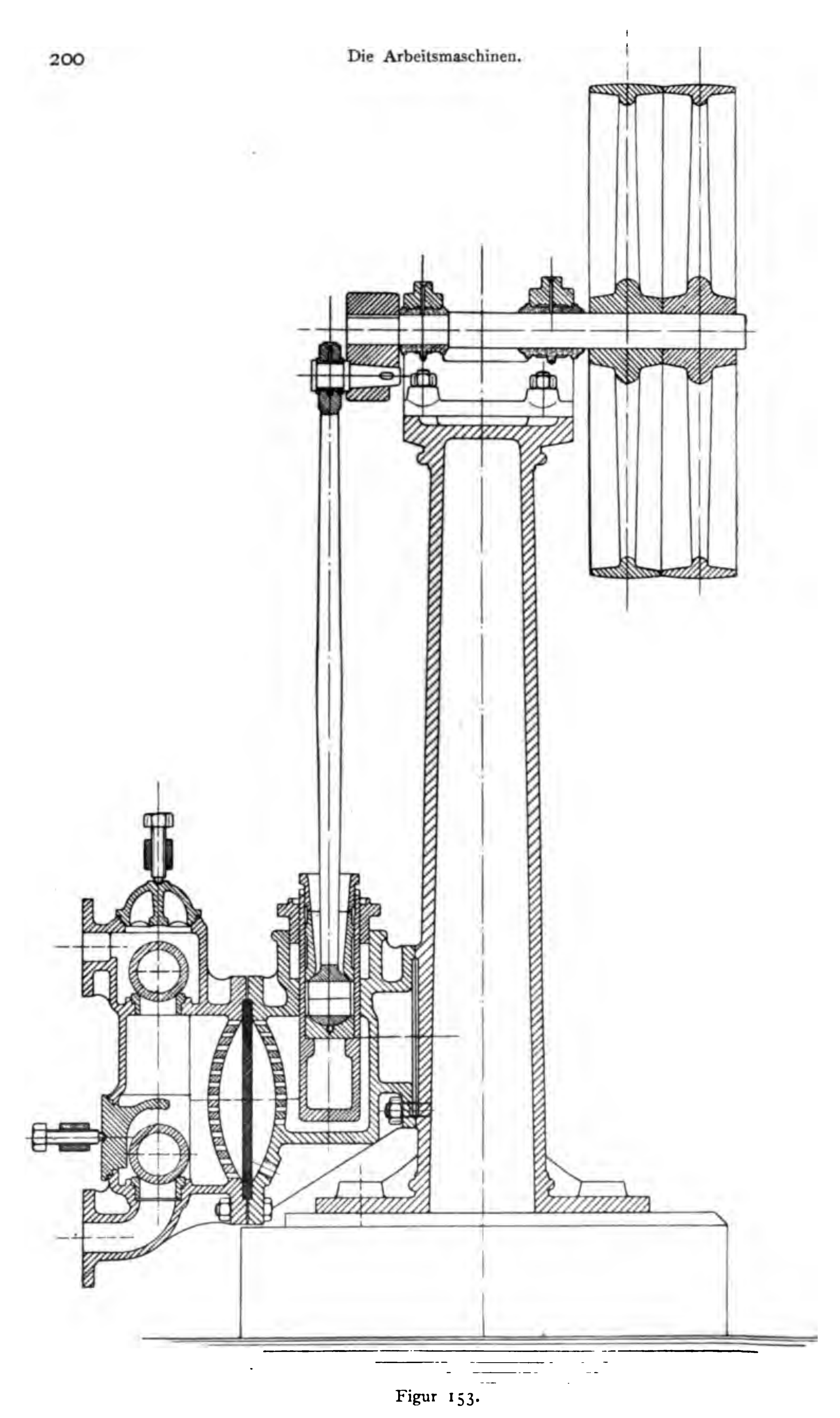
Handelt es sich jedoch um höhere Drucke als 10 m oder 1 Atm., so wendet man für den gleichen Zweck mit Vorliebe die sogenannten Membranpumpen an, bei welchen der Plungerkolben von der zu pumpenden Flüssigkeit durch eine elastische Membrane, meist aus Gummi, getrennt ist, so daß eine mechanische oder chemische Einwirkung der Flüssigkeit auf den metallischen Kolben vollständig ausgeschlossen ist. Diese Membranpumpen sind daher speziell für solche Flüssigkeiten geeignet, welche stark ätzend sind, feste Bestandteile oder chemische



Figur 152.

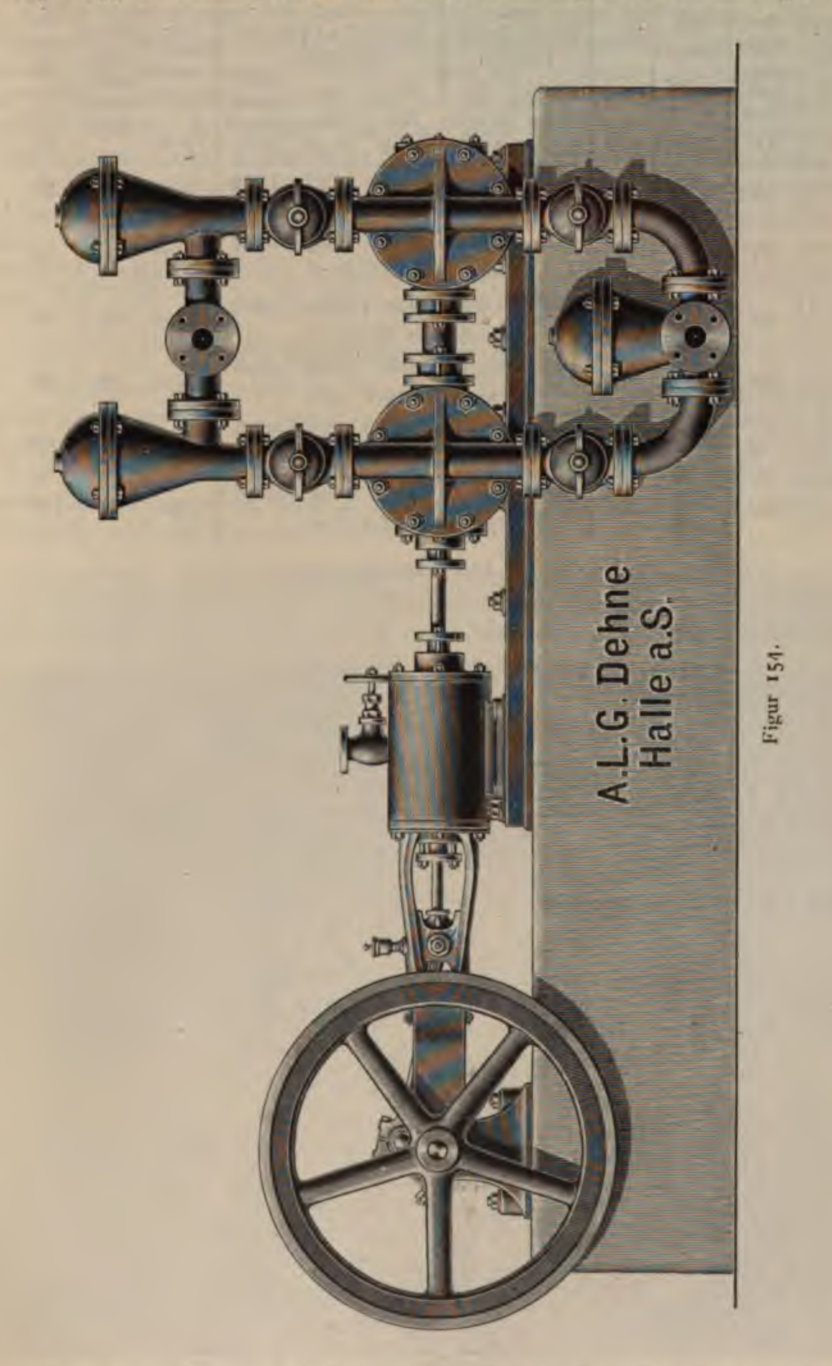
Niederschläge mitführen und die arbeitenden Teile einer gewöhnlichen Plungerpumpe schnell zerstören würden.

Durch Auf- und Niedergang des Kolbens, Figur 152, wird die Membrane in ihrem Gehäuse nach oben bezw. nach unten bewegt und hierdurch in dem unter ihr befindlichen Raume durch die im Boden befindlichen Öffnungen beim Aufgange Säure angesaugt, beim Niedergange fortgedrückt. Auch hier sind als Ventile Hartgummikugeln in Gebrauch. Zur Inbetriebsetzung dieser Pumpe muß der Zylinder derselben mit Wasser gefüllt werden, welches auch fortwährend in dem oberen Zylinder der Membranpumpe verbleiben muß. Während des Füllens durch das mit einem Sicherheitsventil versehene, in der Figur dargestellte Füllventil muß der Kolben ganz in den Zylinder hineingeschoben werden und hierbei der Deckel des Saugventils abgenommen sein. In dieser Stellung wird das Wasser nach Anheben des Gewichtshebels und Öffnen des Füllventilchens in den Zylinder eingegossen, bis das Ventil bis zum Rande gefüllt ist. Nur hierdurch ist es möglich, daß beim Auf- und Niedergang des Plungerkolbens die Membran den Bewegungen desselben genau folgt. Die Ausführung einer solchen Pumpe



Figur 153.

mit stehender Membran der obengenannten Firma KLEIN, SCHANZLIN & BECKER zeigt Figur 153 im Schnitt. Auch hier sind Gummikugeln als Ventile angewandt.




Figur 154.

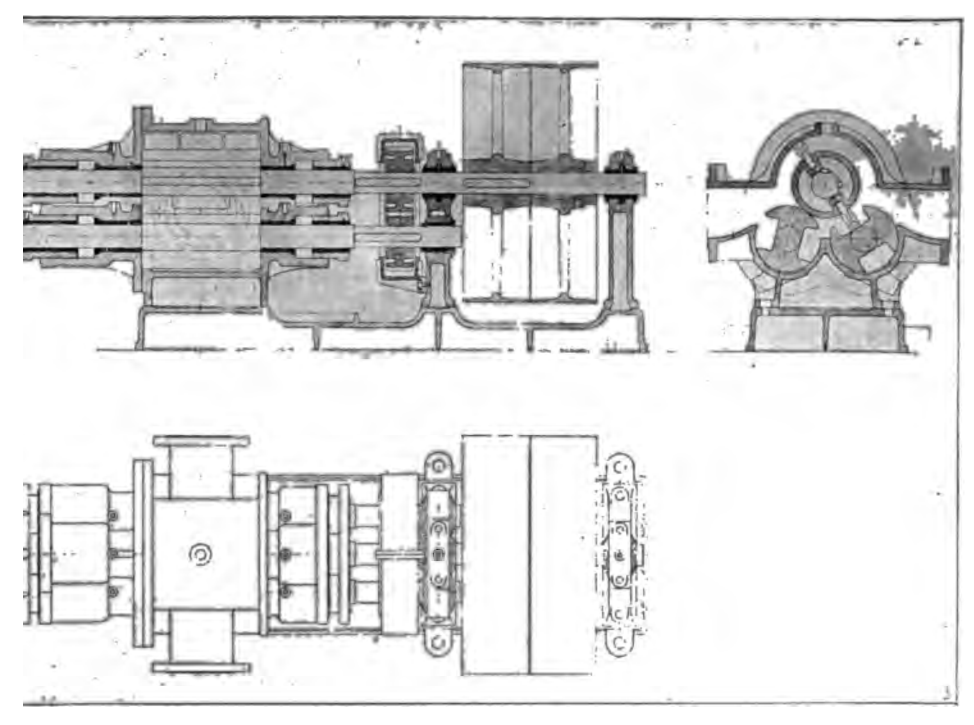
Diese Pumpen werden in größerem Maßstabe als doppeltwirkende, liegende Pumpen ausgeführt und zeigt eine solche Anordnung Figur 154.

Die Leistungen, Abmessungen und Preise dieser Pumpen der Firma DEHNE sind aus der nachstehenden Tabelle zu ersehen.

| Mod. MMD Nr. | | Durchmesser des Pumpenkolbens mm | Durchmesser des Dampfzylinders mm | Hub mm | Preis der Pumpe mit Unterteil und Ventilen in Eisen Mark | Preis der Pumpe mit Unterteil und Ventilen in Bronze Mark | Preis der Pumpe mit Unterteil u. Ventilen ausgeführt mit Blei Mark | Preis der Pumpe mit Unterteil u. Ventilen ausgeführt mit Zinn Mark | Preis der Pumpe mit Unterteil u. Ventilen ausgeführt mit Hartgummi Mark | Maximal-Leistung pro Stunde Liter | Tourenzahl pro Min. | Durchmesser der Saug- und Druckrohre mm | Gewicht total ca. kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | a | 50 | 80 | 130 | 800 | 1010 | 940 | 1180 | 1120 | 2000 | 80 | 30 | 600 |
| | b | | 100 | | Mehrpreis 30 Mark | | | | | | | | |
| 4 | a | 65 | 100 | 160 | 970 | 1260 | 1170 | 1500 | 1370 | 3600 | 70 | 40 | 850 |
| | b | | 125 | | Mehrpreis 35 Mark | | | | | | | | |
| 5 | a | 80 | 125 | 200 | 1230 | 1660 | 1430 | 1860 | 1680 | 5800 | 60 | 50 | 1250 |
| | b | | 150 | | Mehrpreis 40 Mark | | | | | | | | |
| 6 | a | 100 | 150 | 250 | 1610 | 2220 | 1890 | 2400 | 2290 | 9400 | 50 | 60 | 1850 |
| | b | | 200 | | Mehrpreis 50 Mark | | | | | | | | |
| 7 | a | 125 | 175 | 300 | 2110 | 2850 | 2450 | 3370 | 2950 | 14000 | 40 | 80 | 2850 |
| | b | | 250 | | Mehrpreis 70 Mark | | | | | | | | |
| 8 | a | 150 | 200 | 350 | 2930 | 3880 | 3450 | 4700 | 4050 | 18000 | 30 | 100 | 4150 |
| | b | | 300 | | Mehrpreis 100 Mark | | | | | | | | |

**B. Die Kapselpumpen.**

Bei denselben sind in einem geschlossenen Gehäuse, der Kapsel, zwei oder drei Flügelwalzen angeordnet, deren Wellen parallel liegen und außen Zahn-



Figur 155.

räder tragen, mittels deren sie mit gleichen oder den Flügelzahlen der Walzen entsprechenden Tourenzahlen angetrieben werden. Durch die miteinander

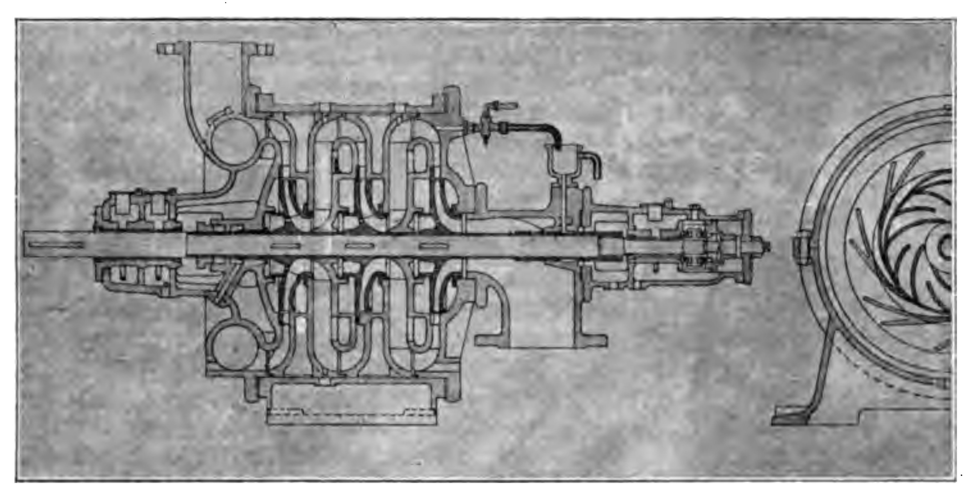
kämmenden Flügel wird die Flüssigkeit auf der einen Seite der Kapsel angesaugt und auf die andere (Druck-)Seite hinüber gefördert.

Man unterscheidet solche Pumpen mit zwei oder drei Walzen. Eine Ausführung der letzteren Art, bei welcher die obere Walze die eigentliche Förderwalze ist, die beiden unteren Walzen dagegen zur Abdichtung der Flügelwalze und zum Durchlassen der Flügel der ersteren bei der Rückkehr von der Druck- zur Saugseite dienen, ist in Figur 155 dargestellt. Sie zeigt eine Ausführung der mehrgenannten Firma KLEIN, SCHANZLIN & BECKER in Frankenthal i/Pfalz.

Bei Kapselpumpen mit nur zwei Flügeln muß die Verzahnung der Flügel so konstruiert sein, daß die Zähne der einen Flügelwalze mit den Lücken der anderen Walze genau ineinander arbeiten. Diese Pumpen eignen sich ganz besonders für dickflüssige, zähe, breiige Massen und ölartige teerige Flüssigkeiten. Indessen sind hohe Drücke mit ihnen nicht zu erzielen.

### C. Die Zentrifugal- oder Kreiselpumpen.

Bei ihnen wird durch ein, in einem Gehäuse mit großer Geschwindigkeit umlaufendes, mit radialen, geraden oder krummen Schaufeln versehenes Flügelrad die einseitig oder doppelseitig in achsialer Richtung eintretende Flüssigkeit nach der Peripherie des Rades geschleudert und in einen, nach dem Austrittsstutzen hin sich meistens allmählich erweiternden Sammelraum oder Druckkanal aufgefangen und zur Austrittsöffnung geleitet.



Figur 156.

In neuerer Zeit werden diese Pumpen, um hohe Drücke erzielen zu können, als mehrstufige, hintereinander geschaltete Pumpen ausgeführt und ist eine solche in Figur 156 nach Ausführung der vorstehend genannten Firma in Längs- und Querschnitt dargestellt. Bei derselben sind drei Schaufelräder vorhanden und wird die Flüssigkeit dem mittleren Rade vom ersten Rade durch den ringförmigen Umlaufkanal zugedrückt, von diesem dem dritten Rade und von diesem in den Auslaufkanal und Auslaufstutzen gefördert. Diese Pumpen werden für Druckhöhen bis zu 500 m ausgeführt.

### II. Die Druckluftflüssigkeitsheber.

Während bei den vorbesprochenen Pumpen zur Förderung der Flüssigkeit stets ein in einem geschlossenen Gehäuse befindlicher fester Körper diente, durch dessen Bewegung in geradliniger, schwingender oder umlaufender Richtung die

Flüssigkeit verdrängt wurde, somit also stets eine äußere Kraft erforderlich war, durch welche die Kolbenstange des Pumpenkolbens, oder die Welle der umlaufenden Räder bewegt wurde, diese Pumpen also stets eine vorhandene Dampfmaschinenanlage, Transmissionsanlage oder einen Elektromotor und elektrische Kraftleitung voraussetzten, hat die nachfolgende Klasse den großen Vorzug, von einer jeden solchen Betriebsanlage unabhängig zu sein, da dieselbe zu ihrem Betriebe nur Druckluft, Druckgas, Dampf oder unter Dampf stehendes Wasser, Preß- oder Druckwasser, benötigt. Diese Pumpen können daher überall dort Anwendung finden, wo zwar ein Dampfkessel vorhanden ist, eine Betriebsmaschine jedoch fehlt oder wo Druckluft bezw. Druckwasser zur Verfügung steht.

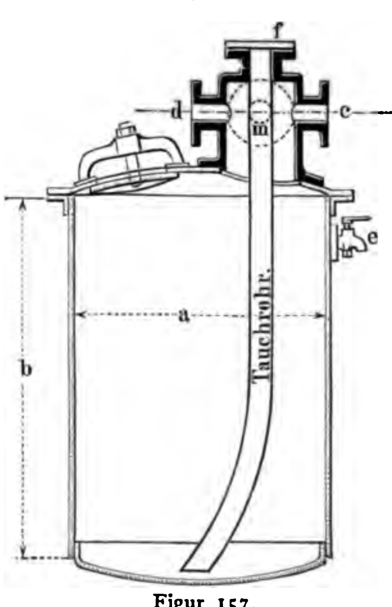
Dieselben zerfallen, wie bereits oben erwähnt, in zwei Hauptklassen:

A. Die Druckluft-, oder Druckgas-, oder Dampfflüssigkeitshebevorrichtungen meistens Druckfässer genannt, bei welchen der auf einer abgeschlossenen Flüssigkeitsmenge lastende Überdruck zur Fortbewegung derselben dient.

B. Solche Vorrichtungen oder Apparate, bei welchen durch einen mit großer Geschwindigkeit aus einer Öffnung, Mündung, Düse ausströmenden Gas- oder auch Flüssigkeitsstrahl (meistens Dampf, Druckluft oder Druckwasser) die zu fördernde Flüssigkeit angesaugt und fortgeschafft wird, Strahlapparate, Injektoren.

## Druckfässer.

In der chemischen Industrie kommen am häufigsten zur Anwendung die Flüssigkeitshebevorrichtungen, welche durch Druckluft betrieben werden und sich namentlich zum Heben und zur Förderung von Säuren, Laugen, Zuckersäften usw. eignen. Diese Vorrichtungen sind auch unter dem Namen Montejus bekannt. Die Einrichtung und Wirkungsweise eines einfachen Montejus der Firma A. L. G. Dehne in Halle a/S. ist aus Figur 157 zu ersehen. Dasselbe besteht aus einem aus Eisen, Stahlblech oder Kupferblech hergestellten zylindrischen Gefäß, welches auf seinem Deckel einen Rohrstutzen für den Ein- und Austritt der zu fördernden Flüssigkeit, sowie für den Ein- und Austritt der Druckluft besitzt. Außerdem befindet sich im Deckel ein sogenanntes Mannloch, mittels dessen das Gefäß befahren und gereinigt werden kann und endlich ein Lufthahn *e*, mittels dessen der Druck aus dem Inneren des Gefäßes abgelassen werden kann und endlich ein auf dem Deckel angebrachtes Manometer.



Figur 157.

Die Wirkungsweise des Apparates ist folgende. Ist im Inneren Luft von atmosphärischem Druck vorhanden, so wird durch die bei *m* anschließende Zuflußleitung von einem etwas höher aufgestellten Gefäße die zu fördernde Flüssigkeit eingelassen, bis dieselbe das Gefäß vollständig gefüllt hat. Die im Inneren befindliche Luft kann durch einen bei *c* angebrachten Entlüftungshahn entweichen. Hierauf wird nach dem Füllen letzterer geschlossen und die Druckluft durch Öffnen des bei *d* angeschlossenen Hahnes oder Ventiles eingelassen, wodurch die im Inneren befindliche Flüssigkeit durch das Tauchrohr und die bei *f* anschließende Druckleitung entfernt wird. Da das

Tauchrohr bis nahe an den Boden des Gefäßes reicht, so kann fast der ganze Inhalt desselben entleert werden.

Die Ausführungen dieser Apparate seitens der oben genannten Firma sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Für 5 Atm. Überdruck.

| Nr. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Inhalt . . . . . . Liter | | 500 | 750 | 1000 | 1500 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 |
| Durrchmesser . . . mm | a | 900 | 900 | 950 | 1100 | 1200 | 1400 | 1570 | 1600 |
| Höhe . . . . . . . „ | b | 900 | 1200 | 1410 | 1580 | 1770 | 1940 | 2060 | 2500 |
| Masse-Eintritt . . . „ | m | 50 | 50 | 50 | 65 | 65 | 65 | 80 | 80 |
| Masse-Austritt . . . „ | f | 50 | 50 | 50 | 65 | 65 | 65 | 80 | 80 |
| Luft-Eintritt. . . . „ | d | 25 | 25 | 30 | 30 | 40 | 40 | 50 | 50 |
| Luft-Austritt . . . „ | c | 25 | 25 | 30 | 30 | 40 | 40 | 50 | 50 |
| Probierhahn . . . . „ | e | 20 | 20 | 20 | 20 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Ungefähres Gewicht . kg | | 540 | 600 | 700 | 860 | 1000 | 1350 | 1750 | 2500 |

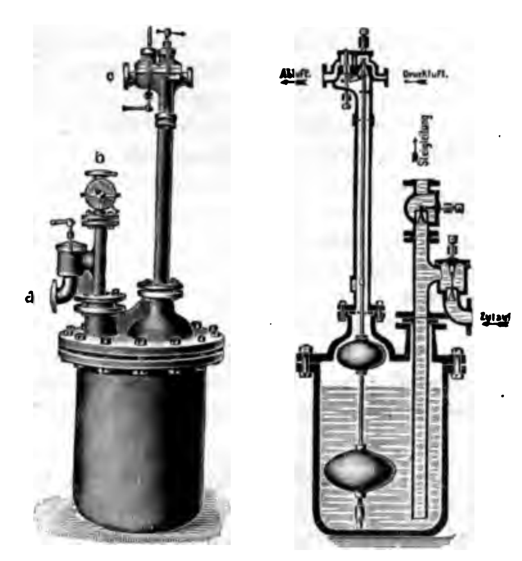
Zur Lieferung gehören: Je ein Ventil oder Hahn für Masse-Ein- und Austritt, für Luft-Ein- und Austritt, ein Manometer, ein Mannloch, ein Tauchrohr und ein Probierhahn.

Montejus aus Kupfer oder mit Blei ausgekleidet werden gleichfalls geliefert.

In normaler Ausführung wird der obere Boden aufgenietet, aufgeschraubt wird er nur auf besonderen Wunsch.

Der Nachteil dieser Apparate ist der, daß nach jedesmaliger Charge oder jedesmaliger Entladung durch den Maschinenwärter die Hähne bezw. Ventile umgestellt werden müssen.

Um dies zu vermeiden, sind sogenannte selbsttätige oder automatische Montejus oder Druckfässer zur Anwendung gebracht worden, bei welchen durch von der im Gefäße auf- und niedersteigenden Flüssigkeit bewegte Schwimmkugeln und Schwimmblasen die selbsttätige Umsteuerung der Druckluft-Zu- und -Ableitung bewirkt wird. Die Ausführung eines solchen selbsttätigen Druckfasses der Firma Gießerei und Maschinenfabrik Oggersheim Paul Schütze & Co. in Oggersheim (Pfalz), ist in Figur 158 in der äußeren Ansicht und Figur 159 im Querschnitt dargestellt. Die Wirkungsweise desselben ist folgende.



Figur 158. Figur 159.

Wenn die zu hebende Flüssigkeit bei *a* in den Apparat eintritt, umspült dieselbe zuerst den unteren Schwimmer, dessen Auftrieb 3 kg mehr beträgt, als das Eigengewicht des ganzen Schwimmers. Der Schwimmer drückt nun mit 3 kg gegen das Luftventil *e*, was aber nicht genügt, um dasselbe zu öffnen. Erst wenn die zulaufende Flüssigkeit den oberen Schwimmerteil erreicht hat und der Auftrieb desselben größer wird als der auf dem Luftventil lastende Druck, öffnet sich dasselbe. Die Luft, welche während des Flüssigkeitszulaufes verdrängt wird, entweicht durch das Abluftventil, welches sich von selbst schließt, wenn das Luftventil sich öffnet. Die Flüssigkeit wird nun durch das

Steigrohr fortgedrückt, wobei das Luftventil von dem unteren Schwimmerteil solange offen gehalten wird, bis das Niveau der Flüssigkeit so weit gefallen ist, daß der Auftrieb des unteren Schwimmerteiles kleiner wird als sein Eigengewicht. Der Schwimmer fällt nun zurück und die Luft entweicht durch das Abluftventil; wenn die Spannung im Fasse gefallen ist, öffnet sich das Rückschlagventil *a* und der Zulauf beginnt von neuem. Der Auftrieb des oberen Schwimmerteiles ist so bemessen, daß der Druck auf dem Luftventil von 2—5 Atm. variieren kann. Je größer der Druck auf das Luftventil ist, desto mehr taucht der obere Schwimmerteil ein.

Die Entfernung der beiden Schwimmerteile hängt von der Förderhöhe und der Luftspannung ab, da durch diese eventuell der jeweilige Expansionsgrad bestimmt wird.

## § 3. Maschinen zur Ortsveränderung gasförmiger Körper, Gebläse und Luftpumpen.

Während bei den im vorigen Paragraphen besprochenen Maschinen tropfbare Flüssigkeiten gefördert werden sollten, ist der Zweck dieser Arbeitsmaschinen die Ortsveränderung luftförmiger oder gasförmiger Körper. Infolge der Elastizität derselben ist jedoch jede Ortsveränderung auch mit einer Druckveränderung oder Drucksteigerung verbunden, die erstere ohne eine solche also nicht ausführbar. Man bezeichnet ganz allgemein alle Maschinen, welche eine Orts- und Druckveränderung von Luft und Gasen bezwecken, mit dem Namen Gebläse; in der chemischen Industrie können diese Maschinen im wesentlichen folgenden Hauptzwecken dienen.

Für alle Verbrennungszwecke ist die Zufuhr reichlicher Luftmenge erforderlich und sind hierfür die verschiedenartigsten Gebläse, welche jedoch stets Luft mit einem bestimmten Überdruck liefern müssen, in Anwendung. Ein weiterer Zweck kann die Absaugung von Luft, Wasserdampf oder Gasen aus geschlossenen Gefässen sein, um in denselben einen möglichst geringen Druck oder ein möglichst hohes sogenanntes Vakuum zu erzeugen. Hierfür werden in außerordentlich zahlreicher, verschiedenartigster Ausführung die sogenannten Luft- oder Vakuumpumpen verwendet. Einen ähnlichen Zweck befolgen die Absaugevorrichtungen für die schädlichen Gase, welche sich in den chemischen Betrieben entwickeln.

Ein dritter Verwendungszweck der genannten Maschinen ist die Herstellung hochgespannter Luft, sogenannter Druck- oder Pressluft, welche, wie im Früheren ausgeführt, zum Fördern und Heben von Flüssigkeiten aller Art Anwendung findet. Hierzu dienen besonders die sogenannten Luftverdichter oder Luftkompressoren.

Bezüglich der Wirkungsweise der genannten Maschinen kann man im wesentlichen vier große Hauptklassen derselben unterscheiden, welche den Hauptklassen der zur Förderung von tropfbaren Flüssigkeiten dienenden Maschinen genau entsprechen und zwar:

A. Die Kolbengebläse, bei welchen die Luft durch einen massiven hin- und hergehenden Kolben bewegt wird.

B. Die Kolbengebläse mit einem oder mehreren rotierenden Kolben, auch Kapselgebläse genannt.

C. Die Zentrifugal- oder Schleudergebläse, bei welchen die Luft vermöge der ihr durch rasch umlaufende Flügel oder Schaufeln erteilten Zentrifugalkraft bewegt wird. Zu dieser Klasse können auch die sogenannten Schraubengebläse gerechnet werden, bei welchen die Luft durch rasch umlaufende, schraubenförmig gestaltete Flügel bewegt wird. Der Unterschied beider liegt jedoch darin, daß bei den ersteren die Luft im Gebläse eine Bewegungsumkehr

und Ablenkung nach außen erfährt, während sie bei den letzteren in nahezu parallelen Luftstrahlen in der Richtung der Drehachse ein- und austritt.

D. Die Druckflüssigkeitsapparate, bei welchen analog den entsprechenden Vorrichtungen zur Förderung von tropfbaren Flüssigkeiten das Absaugen bezw. Fortschaffen von Luft und Gasen ohne Verwendung eines von außen angetriebenen festen Körpers entweder durch einen stetig wirkenden Gas-, Luft-, Dampf- oder Flüssigkeitsdruck bewirkt wird, oder nach Analogie der Strahlpumpen durch einen bewegten, mit großer Geschwindigkeit aus einer Mündung ausfließenden Dampf-, Wasser- oder Druckluftstrahl das Ansaugen und Fortschaffen der zu fördernden Gase geschieht.

## A. Die Kolbengebläse.

### 1. Die Gebläse für metallurgische Zwecke.

Die weitaus größte Anwendung findet die komprimierte Luft zur Erzeugung einer lebhaften Verbrennung in vielen Hüttenprozessen, so namentlich zum Schmelzen der Erze in den Hochöfen, dem Umschmelzen des Roheisens in Kupolöfen zum Zweck der nachfolgenden Entkohlung durch den Bessemerprozeß, sowie zur Unterhaltung der Verbrennung bei letzterem. Die Luftmengen, welche diese Prozesse benötigen, sind so groß, daß zu ihrer Beschaffung die größten Maschinen sowohl hinsichtlich der äußeren Anordnung als auch bezüglich ihres Kraftbedarfes erforderlich sind. In letzterer Hinsicht werden dieselben nur übertroffen von den großen Dampfschiffs- und Wasserhaltungsmaschinen, während jedoch keine dieser Maschinengattungen sich in der Größe der Zylinder und des ganzen Raumbedarfes, sowie bezüglich des fast überwältigenden Eindruckes mit ihnen messen kann. Es kommen bei diesen Gebläsen Zylinder bis zu 3 m Durchmesser und ähnlich großem Hube vor, und sind solche von $2-2^1/_2$ m Durchmesser sehr vielfach zu finden.

Diese Dimensionen erscheinen jedoch nicht übermäßig groß, wenn man die Luftmengen erwägt, welche die erwähnten Schmelzöfen zur Unterhaltung ihres Betriebes erfordern.

Für einen Hochofen, welcher täglich mit 100 t Koks aus 330 t Möllerung 110 t Roheisen ausschmilzt, ist eine mehr als fünffache Luftmenge, nämlich 520 t Luft erforderlich, „eine Menge, die, wenn Luft auf Eisenbahnwagen geladen könnte, zwei schwere Lastzüge füllte“.[1]

Nach WEDDING[2] berechnet sich die Windmenge eines Hochofens folgendermaßen. Für eine tägliche Produktion des Ofens von 100 t gleich 100 000 kg Roheisen sind pro 100 kg Roheisen 90—150 kg Koks für weißes, bezw. 100 bis 200 kg Koks für graues Eisen erforderlich, welche pro 100 kg 600 kg Luft von 0,25 Atm. Überdruck zu ihrer Verbrennung bedürfen. Demnach sind pro Tag 540 000—1 200 000 kg Luft, je nach der Art des herzustellenden Roheisens, dem Ofen zuzuführen. Hieraus ergibt sich die Luftmenge in cbm durch Einführung des spez. Gew. $\gamma = 1{,}2936$ kg pro cbm zu $Q = \frac{540\,000}{1{,}2936} = 417\,500$ bis 927 650 cbm in 24 Stunden oder $Q_1 = 4{,}83-10{,}74$ cbm pro Sekunde. Dies ist die von der Maschine zu liefernde Luftmenge im komprimierten Zustande, woraus sich die von der Maschine pro Sekunde anzusaugende Luftmenge je nach der Größe des Überdruckes noch beträchtlich größer berechnet.

Nach DÜRRE[3] haben vielfach angestellte Berechnungen aus den Analysen

[1] Gemeinfaßliche Darstellung des Hüttenwesens. Herausgegeben vom Verein deutsch. Eis.-Hüttenleute. Düsseldorf. 1889. p. 16. — [2] Siehe Taschenbuch der „Hütte“. 15. Aufl. II. p. 451 u. 456. — [3] DÜRRE, Anlage und Betrieb der Eisenhütten. 2. p. 41, 49, 72 ff.

der Rohmaterialien und Hochofenprodukte den Luft- oder Windbedarf ergeben und seien einige derselben hier angeführt:

| Hochofenwerke | Windmenge in kg p. 1000 kg Roheisen |
|---|---|
| 1. Clarence bei Middlesborough | 6548 |
| 2. do. | 5193 |
| 3. Ormesby bei Middlesborough | 4897 |
| 4. Cousex bei Durham | 5071 |
| 5. do. | 3571 |
| 6. Providence bei Charleroi | 5108 |
| 7. Hörde i. Westf. | 5838,5 |

Man kann hiernach im Maximum 6,5 kg, im Mittel 5,5 kg Wind pro kg Roheisen rechnen, woraus die stündlich anzusaugende Windmenge in cbm von atmosphärischem Druck durch Umrechnung leicht zu ermitteln ist, wenn die stündliche Produktion des Hochofens bekannt ist.

Die Größe des Überdruckes der komprimierten Luft schwankt je nach der Höhe des Hochofens, der Beschickung und der Lagerung des Materiales in demselben, sowie je nach der Länge der Luftleitung und der Beschaffenheit der zur Vorwärmung der Luft angewandten Winderhitzungsapparate zwischen 0,06 bis 0,1 m Quecksilbersäule im Hochofen, 0,184 m in den Düsen und ca. 0,2 m in den Leitungen oder dem sogenannten Regulator, einem größeren Luftsammelraum, in welchen die Luft vor dem Eintritt in den Hochofen gedrückt wird.

Für Bessemergebläsemaschinen sind diese Werte noch beträchtlich höher, weil die Luft in den Konvertern oder Birnen den ferrostatischen Druck des Eisens zu überwinden, d. h. das in der Birne enthaltene flüssige Eisen ganz zu durchdringen hat. Bei ihnen beträgt der Überdruck 1,5 Atm. beim sauren und bis zu 2 Atm. beim basischen oder Thomasprozeß.

Beide Umstände zusammen, die große von der Maschine zu liefernde Luftmenge und der, namentlich im letzteren Falle, große Kolbendruck, bedingen also sehr große und kräftig konstruierte Maschinen.

So verschiedenartig dieselben nun auch in ihrer äußeren Anordnung und ihrer Leistungsfähigkeit sein mögen, so ist doch allen die folgende typische Konstruktion und Wirkungsweise gemeinsam.

In einem gußeisernen, stehenden oder liegenden Zylinder befinden sich entweder in den Deckeln oder in besonderen, ringförmig den Zylinder einschließenden Kammern auf jeder Seite des Zylinders Lederklappen oder Ventile, von denen die größere Anzahl sich nach dem Inneren des Zylinders, die kleinere in einen Sammelkasten öffnet. Die ersteren bedecken die Saug- oder Einlaßöffnungen zum Einsaugen der Luft in den Zylinder, die letzteren verschließen die Druck- oder Auslaßöffnungen, durch welche hindurch die Luft in den Sammelkasten und von hier in die Luftleitungen gelangt.

Im Zylinder bewegt sich ein luftdicht abschließender Kolben hin und her, welcher durch die nach außen tretende Kolbenstange von irgendeiner Kraftmaschine, einem Wasserrade, oder in neuerer Zeit fast ausschließlich einer Dampfmaschine oder Großgasmaschine die zur Kompression und Verdrängung der Luft erforderliche Kraft empfängt.

Während auf der einen Zylinderseite die Luft angesaugt wird, findet auf der anderen Seite die Kompression derselben auf den erforderlichen Enddruck und das Verdrängen derselben aus dem Zylinder statt. Beim Rückgang des Kolbens erfolgen genau dieselben Vorgänge in den, den vorigen entgegengesetzten Zylinderräumen.

Die Unterschiede der einzelnen Maschinensysteme liegen in der äußeren Aufstellung, der Art und Weise des Antriebes, der Anzahl der Gebläse- und

Dampfzylinder, der Anordnung der Klappen oder Ventile und verschiedenen anderen Gesichtspunkten mehr.

Bezüglich des Enddruckes der Kompression unterscheiden sich, wie bereits vorher besprochen wurde, die Hochofengebläsemaschinen von den Bessemergebläsen, jedoch sind die hierdurch bedingten Konstruktionsänderungen keine so wesentlichen, daß die äußere Anordnung hierdurch beeinflußt würde. In neuester Zeit sind jedoch mit den letzteren Maschinen verschiedene Wandlungen vorgegangen, während sie früher genau nach dem Typus der Hochofenmaschinen gebaut wurden, weshalb ihre Besprechung gesondert von jener der Hochofengebläse vorgenommen werden soll.

Die Einteilung der Hochofengebläsemaschinen erfolgt am übersichtlichsten auf Grund ihrer äußeren Anordnung, und ist hierbei zunächst die Lage der Zylinderachse, ob lotrecht oder wagrecht, sodann die Art der Kraftübertragung von der Dampfmaschine auf das Gebläse, ob durch Balancier oder direkt, sowie die Art der Massenausgleichung und Hubbegrenzung, also die Anwendung eines Schwungrades oder der Fortfall eines solchen, und endlich die Anzahl der Luft- und Dampfzylinder als Unterscheidungsmittel anzusehen.

Die allgemeine Anordnung einer solchen Gebläsemaschine[1] für ein Hochofenwerk ist aus den Figuren 160—161 zu ersehen. Dieselben stellen die Maschine im Aufriß und Grundriß dar, während die Figuren 162 und 163 den Vertikallängsschnitt des Gebläsezylinders und die Anordnung der Windklappen in den Zylinderdeckeln zeigen. Die Maschine wurde im Jahre 1889 von der Sächsischen Maschinenfabrik in Chemnitz für die Julienhütte in Oberschlesien erbaut.

An beiden Zylinderenden sind besondere Saug- und Druckkammern angesetzt, deren erstere mit je einem trichterförmigen Saugstutzen unter das Maschinenfundament reichen, um von hier aus die durch gemauerte Kanäle zugeführte und daher möglichst abgekühlte Luft anzusaugen, deren letztere in ein gemeinschaftliches, schmiedeeisernes, durch Drosselklappe verschließbares Druckrohr münden, an welches die Windleitung anschließt.

Der freie Deckelquerschnitt ist in sechs gleichgroße Sektoren geteilt, deren vier zur Aufnahme der Saugklappen, zwei für die Druckklappen bestimmt sind. Jeder Sektor erhält sechs trapezförmige Lederkappen, welche in der Mitte an dem Deckel durch je drei Schrauben befestigt sind. Dieselben bedecken je acht bezw. zehn Saug- oder Drucköffnungen, deren Anordnung aus Figur 163 zu erkennen ist. Die beiden oberen Sektoren (Druckraum) sind durch Querrippen im Deckel gegen die vier unteren Sektoren (Saugraum) abgeschlossen. Das Verhältnis der Windklappenquerschnitte zum Zylinderquerschnitt ist $^1/_5$ bei den Saugklappen, $^1/_8$ bei den Druckklappen.

Über die sonstigen Konstruktionsverhältnisse ergab die Mitteilung der Fabrik folgendes:

| | |
|---|---|
| Durchmesser der Dampfzylinder . . . . | 1100 mm |
| „ „ Windzylinder . . . . . | 2350 mm |
| Gemeinschaftlicher Hub . . . . . . . . | 1800 mm |

Dimensionen der besonderen, 5 m unter Maschinenfußboden liegenden Kondensationsbetriebsmaschine:

| | |
|---|---|
| Dampfzylinderdurchmesser . . . . . . . . | 450 mm |
| Luftpumpenzylinderdurchmesser . . . . . | 550 mm |
| Gemeinschaftlicher Hub . . . . . . . | 680 mm |

[1] von Ihering, „Die Gebläse". 2. Aufl. Berlin. 1903. Tafel III.

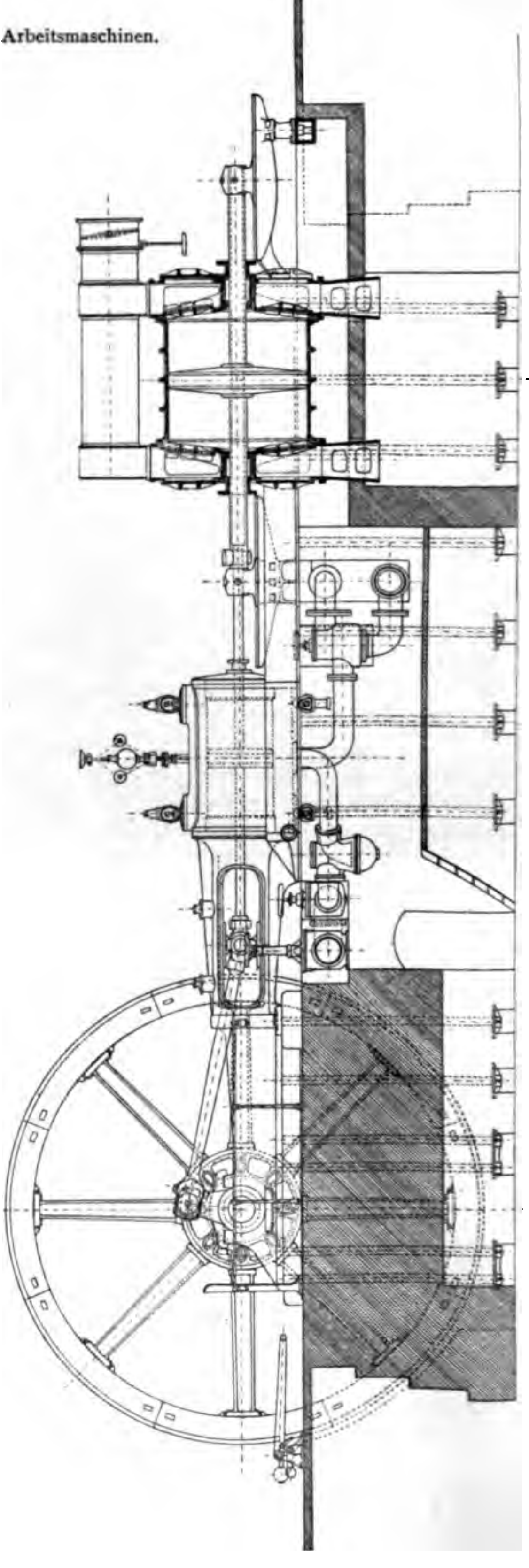
Die Maschine soll mit 4 Atm. Admissionsüberdruck und 12 % Zynderfüllung arbeiten und bei 30 Touren 900 cbm Wind pro Minute von atmosphärischer Spannung auf 0,4 Atm. pressen.

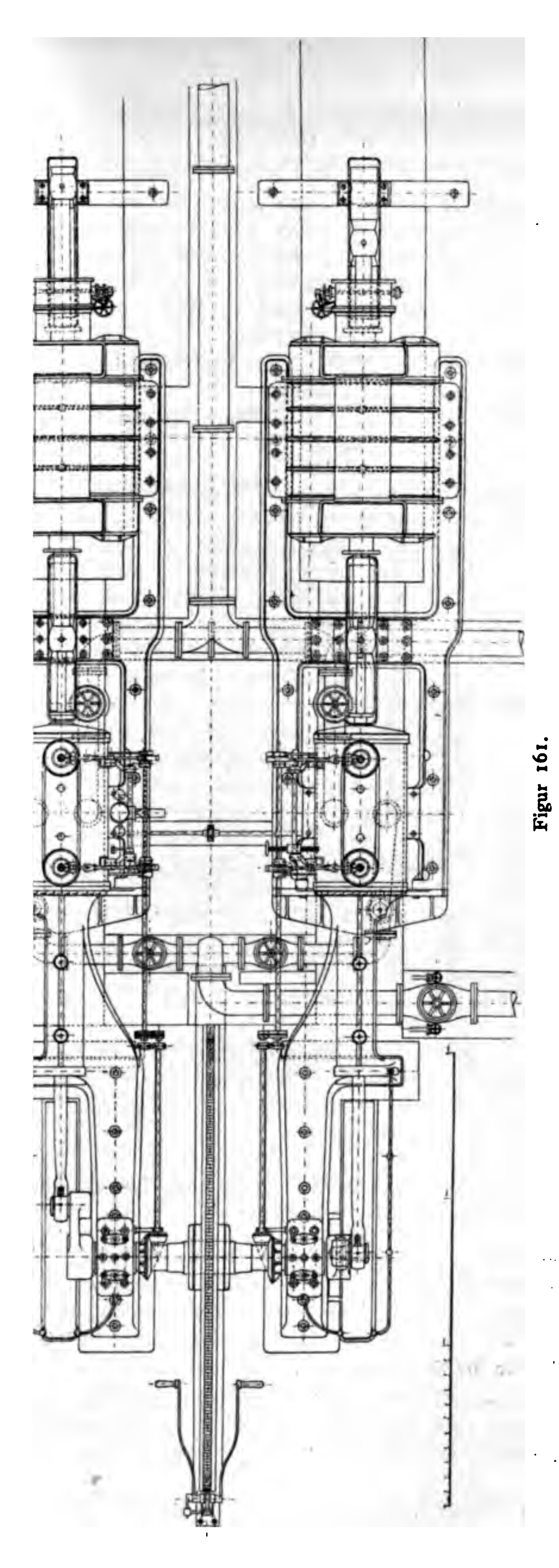
Beide Zylinder besitzen zwangläufige Ventilsteuerungen nach dem Patent der sächsischen Maschinenfabrik Nr. 30 377. Die Regulierung beider Zylinder erfolgt von einem Regulator aus und kann jeder Zylinder so eingestellt werden, daß auf beide Zylinder genau dieselbe Arbeit kommt, wodurch die Schwungradwelle eine möglichst geringe Beanspruchung erhält. Die Tourenzahl der Maschine kann durch eine Veränderung des Regulatorgewichtes von 16 bis auf 38 Touren eingestellt werden.

Bei Versuchen, welche an Ort und Stelle nach vollendeter Aufstellung vorgenommen wurden, ergab sich ein dynamischer Wirkungsgrad (nach den Wind- und Dampfdiagrammen berechnet) von 86 %, welcher Wert als sehr günstig bezeichnet werden kann. Die gleichzeitige Windspannung, am Anfang der Windleitung gemessen, betrug 0,46 Atm. Die Maschine lief hierbei mit 35 Touren vollkommen ruhig, so daß die Tourenzahl ohne Gefahr auf 40 erhöht werden könnte.

Die zweite, sehr wichtige Anwendung finden die Gebläsemaschinen in den Stahlwerksanlagen zur Erzeugung der für die Verbrennungsprozesse in den Convertern und Bessemer-Birnen erforderlichen Luft, als sogenannte Bessemergebläsemaschinen.

Wenngleich die allgemeine Anordnung der Bessemergebläsemaschinen, nicht wesentlich von derjenigen der Hochofengebläsemaschinen verschieden ist, so erfordert doch der bedeutend höhere Luftdruck, die stärkere Erwärmung der Luft und die größere Tourenzahl eine bedeutend stärkere Bauart





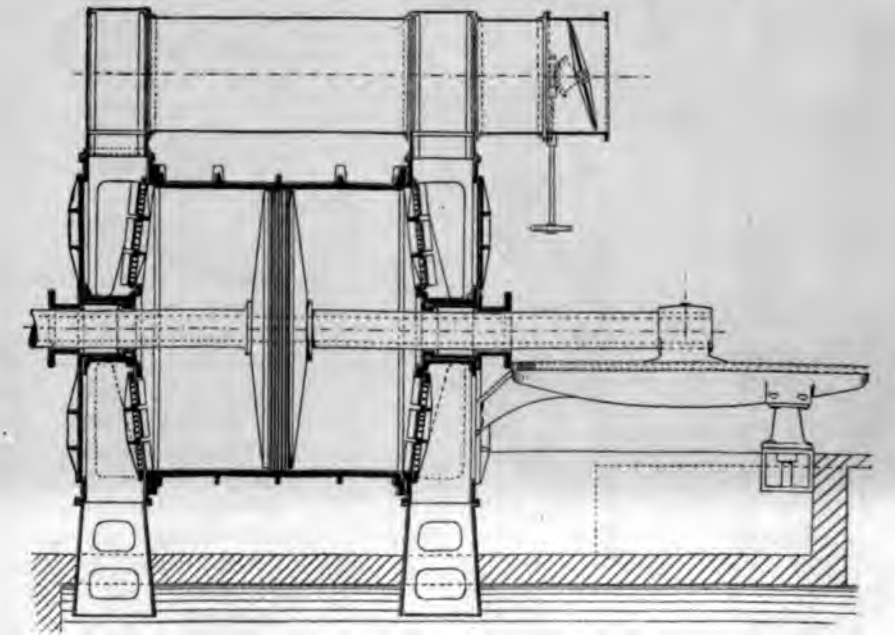
Figur 161.

der ganzen Maschine sowie eine Verstärkung der Saug- und Druckorgane, wodurch eine Änderung in der Konstruktion der Saug- und Druckkanäle und Zylinderdeckel bedingt ist. Die stärkere Erwärmung erfordert Wasserkühlung, für welche jedoch, da die Luft direkt in die Bessemerkonverter geleitet wird und daher nicht feucht sein darf, keine Wassereinspritzung anwendbar ist. Hierdurch ist die Anordnung doppelwandiger Zylinder mit Wassermantel, sowie zur Vergrößerung der Abkühlungsfläche doppelwandiger Zylinderdeckel gleichfalls mit Wasserkühlung geboten. Durch beide Umstände wird die Konstruktion der Zylinder umständlicher. Während endlich bei den geringen Drücken der Hochofengebläsemaschinen zum Abschluß der Saug- und Druckkanäle Leder-, Filz- und Gummiklappen Anwendung finden können, sind dieselben für Bessemergebläse infolge des höheren Drucks, der zu starken Abnutzung und daher erforderlichen allzu häufigen Auswechselung wegen ungeeignet und in neuerer Zeit fast durchweg durch Metallventile ersetzt worden, wodurch gleichfalls Konstruktionsänderungen bedingt sind.

Die Anordnung einer solchen liegenden Bessemergebläsemaschine, welche von der Maschinenfabrik Gutehoffnungshütte zu Sterkrade (Rheinland) für die Bessemerei der Gebr. Röchling in Völcklingen ausgeführt ist, zeigt Figur 164 im Aufriß.

Die Hauptkonstruktionsverhältnisse dieser Maschine sind folgende:

| | | |
|---|---|---|
| Dampfzylinder-Durchm.: | Hochdruckzylinder: | 1300 mm |
| | Niederdruckzylinder | 1900 „ |
| Windzylinder-Durchm. | | 1700 „ |
| Gemeinschaftlicher Hub | | 1700 „ |
| Umdrehungszahl | | 36 i. d. Min. |
| Minutlich angesaugte Luftmenge | | 540 cbm |
| Winddruck | | 2,2 Atm. Überdruck. |
| Indizierte Pferdestärkenzahl | | ca. 1800 |
| Anfangsspannung im Hochdruckzylinder | | 5 Atm. Überdruck. |
| Füllung im Hochdruckzylinder | | ca. 0,4 |
| Freier Saugventilquerschnitt | | ca. $^1/_6$ } der Kolbenfläche. |
| Freier Druckventilquerschnitt | | ca. $^1/_{12}$ } der Kolbenfläche. |



Figur 162.

Zum Betriebe der Kondensationsanlage ist eine besondere Kondensationszwillingsmaschine von folgenden Abmessungen vorhanden:

| | | |
|---|---|---|
| Dampfzylinder, Durchm. | = 280 mm, | Hub = 600 mm |
| Doppeltwirkende Luftpumpen, Durchm. | = 500 „ | Hub = 600 „ |
| Umdrehungszahl | 60 i. d. Min. | |

## 2. Die Luftkompressoren.

Den Maschinen der vorhergehenden Klasse in ihrer Wirkungsweise gleich, in ihrer Bauart, ihrer Verwendung und der Größe des erzielten Kompressionsdruckes jedoch von ihnen wesentlich verschieden sind die Luftkompressoren oder Luftverdichter.

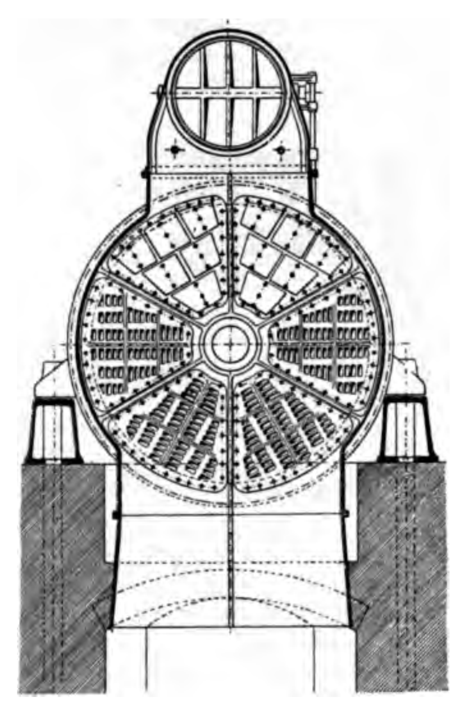
Was zunächst ihre Bauart anbetrifft, so wird dieselbe wesentlich beeinflußt durch die Wasserkühlung, welche bei allen Luftkompressoren infolge der starken Wärmeentwicklung ein unbedingtes Erfordernis ist. Je nachdem dieselbe nur in

äußerer Kühlung des Zylinders, Mantel- und Deckelkühlung besteht, oder zur Erhöhung des Effektes in das Innere des Zylinders Kühlwasser in fein verteiltem Zustande oder Staubform eingespritzt wird, oder endlich der Zylinder großenteils mit Wasser gefüllt ist, welches abkühlend auf die Zylinderwände und die Luft selbst wirkt, haben sich drei verschiedene Systeme der Kompressoren ausgebildet, von welchen namentlich das letzte ganz wesentliche konstruktive Abweichungen von dem Typus der Zylindergebläse zeigt.

Man unterscheidet nach diesem Gesichtspunkt der Kühlmethode:

1. trockene Kompressoren,
2. halbnasse „
3. nasse „

Auch hinsichtlich ihrer Anwendung stehen die Kompressoren den Gebläsen gegenüber, da die in ihnen komprimierte Luft nie zu Verbrennungszwecken, vielmehr meist zur Kraftübertragung, so im Bergbau zum Betriebe unterirdischer Gesteinsbohrmaschinen, Lufthaspeln und Wasserhaltungen, oder zur Kraftverteilung bei städtischen Druckluftanlagen, ferner zum Betriebe von Lokomotiven für Straßenbahnen, zum Betriebe von Luftdruckbremsen bei Eisenbahnfahrzeugen, zu pneumatischen Fundierungen und Abteufungen, zu pneumatischen Werkzeugen, zum Betriebe von Torpedomaschinen, zur Erzeugung kalter Luft in Kältemaschinen, zum Transport von Flüssigkeiten in Zuckerfabriken und chemischen Fabriken, zum Mischen von Flüssigkeiten an Stelle von Rührwerken, zum Betriebe von Sirenen und Nebelhörnern auf Leuchttürmen usw. verwandt wird.



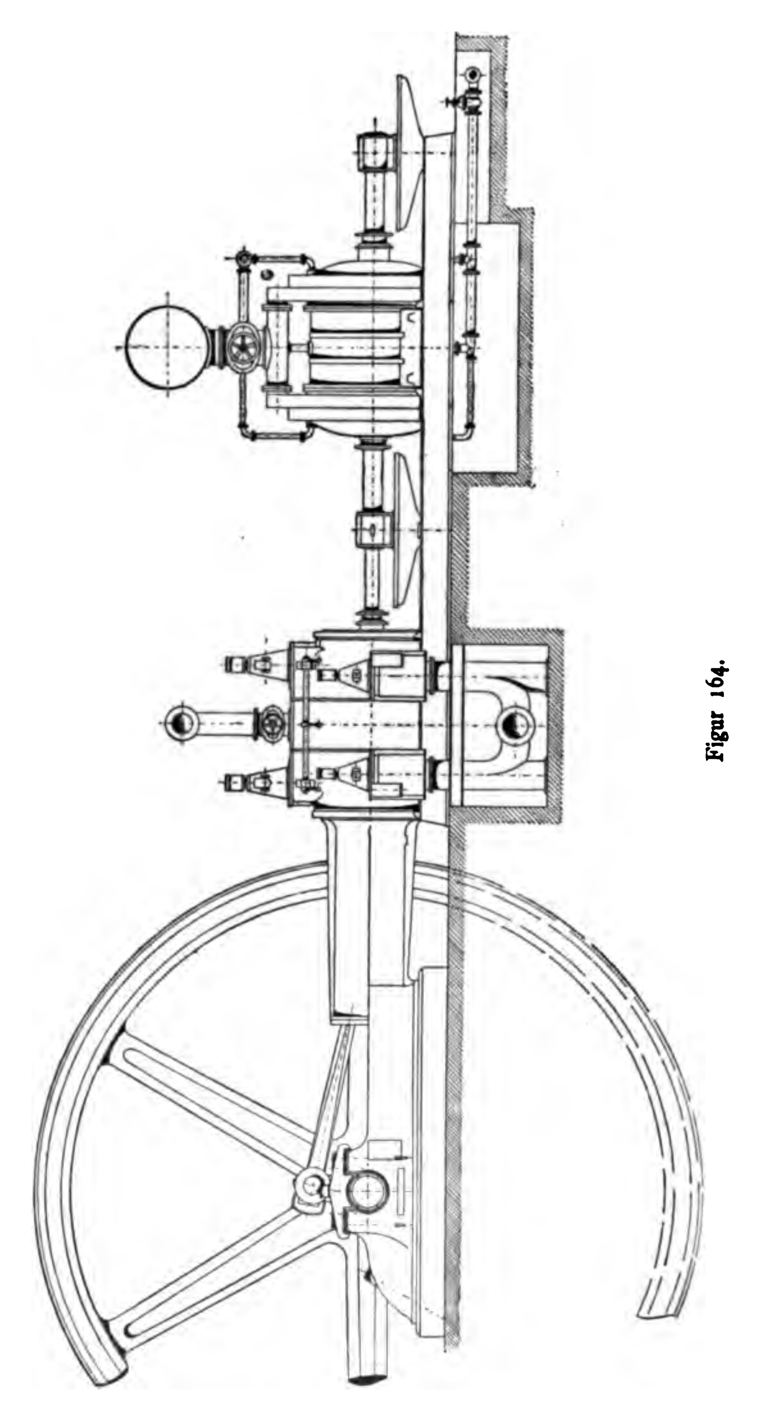
Figur 163.

Die bedeutend höheren Kompressionsdrücke endlich, welche in den Luftkompressoren erzielt werden sollen und beispielsweise bei Torpedokompressoren bis zu 200 Atm. gehen, bedingen für die Konstruktion gleichfalls Abweichungen von dem Typus der gewöhnlichen Zylindergebläsemaschinen.

Als Grundlage für die Einteilung der höchst mannigfaltigen Ausführungen der Kompressoren kann die bereits erwähnte dreifache Art der Wasserkühlung angenommen werden. Den hierdurch gegebenen drei Klassen der trockenen, halbnassen und nassen Kompressoren reihen sich noch zwei andere an, welche sich zwar bezüglich der Wasserkühlung einer der drei ersten Klassen zuteilen ließen, jedoch ihrer im übrigen wesentlich abweichenden Konstruktion wegen besondere Klassen bilden; es sind dies die Kompressoren mit gesteuerten Ein- und Auslaßorganen und die Verbundkompressoren.

Einige Ausführungen von Luftkompressoren sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Zunächst zeigen die Figuren 165 und 166 die Anordnung eines Luftkompressors der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt in Braunschweig, bei welcher die Ventile an beiden Zylinderseiten über dem Zylinder parallel nebeneinander angeordnet sind. In Figur 166 ist rechts das Saugventil

links das Druckventil im Schnitt dargestellt. Der Zylinder ist, wie aus bei Schnitten ersichtlich, mit einem den inneren Zylinder nahezu vollständig u

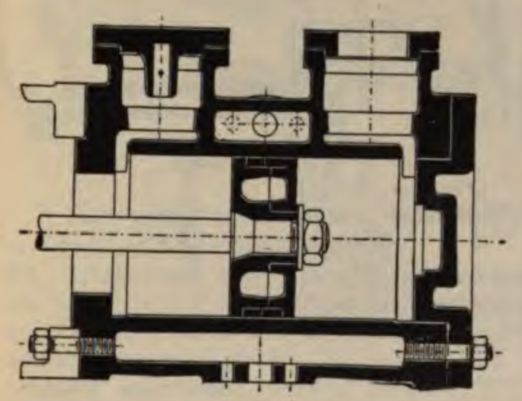


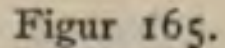
Figur 164.

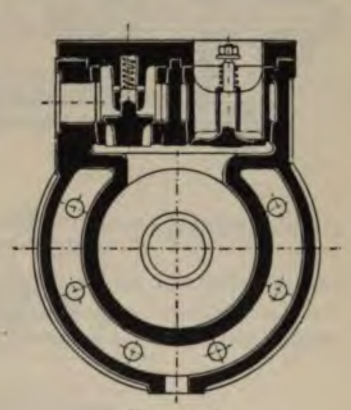
gebenden Wassermantel versehen. In Figur 165 ist der linksseitige Zylinderdec in welchem sich die Stopfbüchse befindet, nicht dargestellt.

Mit großer Vorliebe werden an Stellen der Ventilkompressoren Schieberkompressoren und zwar meistens solche mit einer Druckausgleichvorrichtung angewandt. Dieselben bezwecken, einen größeren volumetrischen Wirkungsgrad bei Kompressoren und namentlich bei Luftpumpen zu ermöglichen. Die am Ende jedes Kolbenhubes im schädlichenw Raum enthaltene komprimierte Luft bewirkt eine beträchtliche Vergrößerung des Anfangsdruckes beim Beginn des neuen Kolbenhubes, welcher selbst bis auf das Doppelte des Druckes auf den Dampfkolben steigen kann, und eine, wenn auch nur momentane, übermäßige Beanspruchung des Triebwerkes verursacht. Da aber auch die Öffnung der Saugventile nicht eher erfolgen kann, als bis der Druck im Zylinder auf bezw. etwas unter den äußeren Luftdruck gesunken ist, dies aber um so später erfolgen wird, je größer der schädliche Raum, also auch die in ihm enthaltene Luftmenge und je höher der Kompressionsdruck ist, so wird der volumetrische Wirkungsgrad hierdurch nicht unbeträchtlich verkleinert.[1]

Zur Vermeidung dieser Übelstände hat zuerst Prof. WELLNER einen Druckausgleich zwischen beiden Zylinderseiten durch Überströmen der komprimierten Luft des schädlichen Raumes nach der Saugseite in Vorschlag gebracht und zur Erreichung desselben an beiden Zylinderenden Nuten angebracht, welche bei




Figur 165.


Figur 166.

der Endstellung des Kolbens eine Verbindung zwischen beiden Zylinderräumen herstellen. Dasselbe bezwecken die nachfolgend beschriebenen Konstruktionen bei Schieberkompressoren. Das allen Gemeinsame ist die Herstellung einer Verbindung zwischen den beiden Zylinderkanälen am Ende des Kolbenhubes.

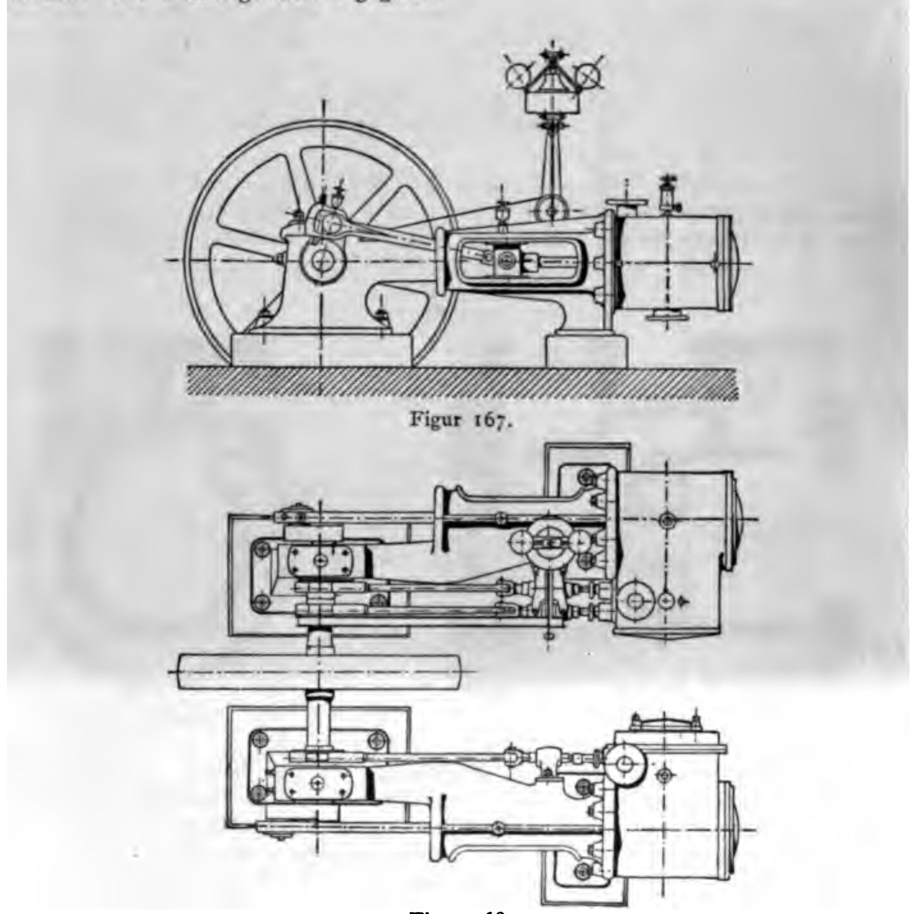
Einer der bekanntesten Kompressoren dieser Art ist der Luftkompressor von BURCKHARDT-WEISS,[2] welcher in den Figuren 167 und 168 in seiner äußeren Anordnung und in den Figuren 169—171 im Horizontalquerschnitt mit verschiedenen Schieberstellungen abgebildet ist.

Das Wesen der BURCKHARDT-WEISSschen Konstruktion beruht auf dem in den letzteren Figuren dargestellten Schieber. Derselbe besitzt zwei Durchlaßkanäle *A* und *B*, den Druckausgleichkanal *C* und die Muschel *D*, Figur 170, welche die Verbindung zwischen dem Saugkanal *E* und den Zylinderkanälen herstellt. Auf dem Rücken des Grundschiebers ist die Platte *F* befestigt und wird durch zwei Spiralfedern gegen denselben gedrückt. Bei der in Figur 170 gezeichneten Stellung findet links vom Kolben Ansaugen, rechts Kompression

[1] Ausführliches hierüber: v. IHERING „Gebläse", 2. Aufl. 1903, Theoret. Teil, Kapitel 4, 5, B, 7, C. — [2] F. J. WEISS, Trockene Schieberkompressoren und Vakuumpumpe mit potenzierter Leistung, ausgeführt von der Firma BURCKHARDT & WEISS in Basel (vergl. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1885. p. 929 ff.).

:att. Am Ende derselben wird durch den inneren Überdruck die Platte ehoben, so daß die Luft in den Schieberkasten und von hier in die Druc ıftleitung gelangt. In Figur 171 ist die Stellung des Schiebers am Ende d .usströmung kurz vor Beginn des Druckausgleichs, in Figur 169 die Stellu 'ährend des Druckausgleichs dargestellt.

Als Hauptvorteile der BURCKHARDT-WEISSschen Kompressoren werd ɔwohl von WEISS (a. a. O.), als auch von den zur Ausführung derselben berechtigt 'abriken[1] die nachfolgenden angegeben:



Figur 167.

Figur 168.

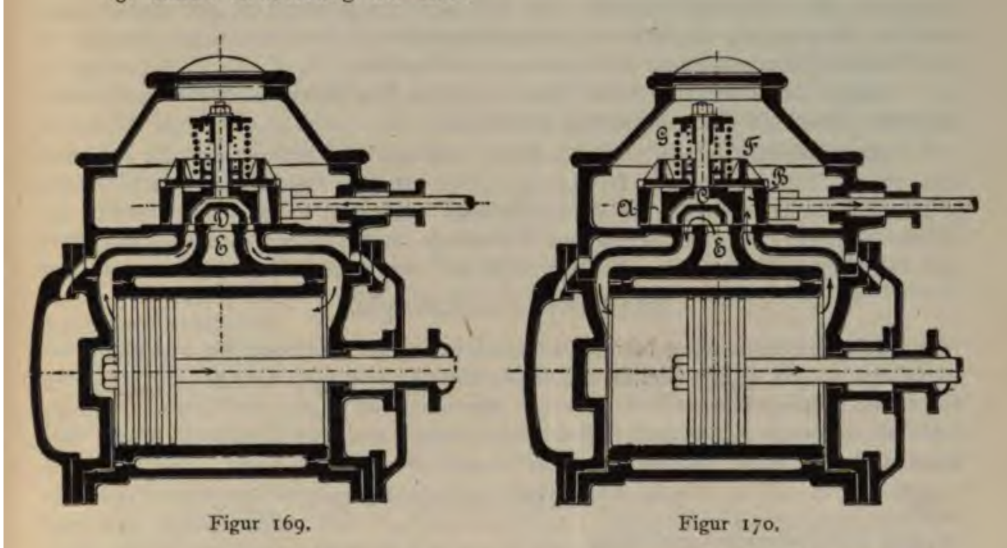
1. Größere Kolbengeschwindigkeit als bei Ventilkompressoren.
2. Bedeutend größerer volumetrischer Wirkungsgrad, daher
3. Kleinere Zylinder als bei Ventilkompressoren bei gleicher Luftmenge
4. Geringere Reibungsarbeit.
5. Kleineres Gewicht und geringere Anschaffungskosten.
6. Weniger Reparaturen, weil geringere Abnutzung als bei Ventilen.
7. Besseres Dichthalten als bei Ventilen.
8. Wegfall des bei Ventilkompressoren auftretenden Geräusches.

---

[1] Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik vorm. HORNUNG & RABE, Sangerhausen. Duis ırger Maschinenbauanstalt vorm BECHEM & KEETHMANN, Duisburg a. Rh. KLEIN, SCHANZLI ıd BECKER, Frankenthal.

Als Hauptbedenken, welche gegen die **Weißschen** Kompressoren geltend gemacht werden, welche sich jedoch allgemein gegen alle Schieberkompressoren richten, lassen sich folgende hervorheben:

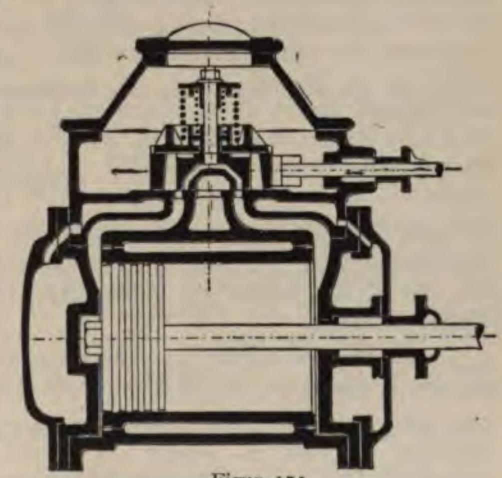
1. Undichthalten der Schieber.
2. Großer Kraftbedarf der Schieber.
3. Starke Erwärmung der Luft.




Figur 169. Figur 170.

Der erste Vorwurf wird in dem Prospekt der Sangerhäuser Maschinenfabrik in folgender Weise zurückgewiesen:

„Ein gegen unsere Konstruktion erhobener Einwand, daß die Schieber auf die Dauer nicht dicht halten, auf Grund böser Erfahrungen, welche man mit angefressenen Schiebern bei Dampfmaschinen und früheren Schiebergebläsen gemacht hat, ist hinfällig. Wo aber Schieber angefressen worden sind, hatte dies immer in schlechter und mangelhafter Schmierung seinen Grund. Es ist Tatsache, daß man früher gerade bei Gebläsen auf eine richtige Schmierung der Schieber unbegreiflicherweise nicht die geringste Sorgfalt verwendete, auch keine richtige Einrichtung dafür hatte. Ganz anders bei unseren Schiebern! Da ist im Gegenteil auf sehr einfache, aber zielbewußte und zweckmäßige Art eine kontinuierliche und selbsttätige Schmierung der Schieber eingerichtet, und zwar mittels des Schmierapparates Patent Weiss, der speziell nur für Luftzylinder und Luftschieber, nicht für Dampf, konstruiert ist und dessen Wirkungsweise auf Druckwechsel beruht. Die kontinuierliche Ölzuführung des Schmierapparates — sichtbar an aufsteigenden Luftblasen — läßt sich auf jedes gewünschte Maß einstellen, wodurch somit gleichzeitig neben rationellster Schmierung die höchst mögliche Ökonomie im Ölverbrauch erreicht wird. Bei



Figur 171.

schon jahrelang in ununterbrochenem Betriebe befindlichen Vakuumpumpen und Kompressoren haben sich die Schieber auf das vorzüglichste bewährt."

Es dürfte wohl zweifellos sein, daß bei geeigneter Schmierung ein Einfressen des Schiebers leichter als bei Dampfmaschinen vermieden werden kann, da die auftretenden Maximaltemperaturen im allgemeinen nicht so hoch als bei letzteren sind. Der Vorwurf des schwierigen Dichthaltens dürfte somit unberechtigt sein. Jedenfalls würde sich zur Reinigung der Luft die Anbringung von Staubfängern am Anfang der Saugleitung überall dort empfehlen, wo durch den Betrieb Verunreinigung der Luft zu erwarten ist.

Gegen den zweiten Vorwurf des zu großen Kraftbetriebes richtet sich nachfolgender Abschnitt der erwähnten Broschüre:

„Der ebenfalls schon zum Ausdruck gekommene Vorwurf, daß die Schieber eine große Kraft zu ihrer Bewegung absorbieren, beruht auf falscher, vorgefaßter Meinung, wie wir an einem Beispiel darlegen wollen. Der bereits erwähnte Schieber für eine angesaugte Luftmenge von 12 cbm in der Minute hat eine Gleitfläche (im ganzen, also einschließlich der Aussparungen gemessen) von

$$32{,}1 \cdot 34{,}4 = 1104{,}24 \text{ qcm.}$$

„Die Druckspannung betrage 4 Atm. Überdruck. Nehmen wir nun möglichst ungünstig an, die ganze Gleitfläche werde fortwährend mit diesem Überdruck an den Schieberspiegel angedrückt, was ja eigentlich nicht der Fall ist, indem der Schieber zeitweise abwechselnd links und rechts von der Druckluft unten teilweise entlastet ist, so würde der Schieber mit einer Kraft:

$$P = 1104{,}24 \cdot 4 = 4416{,}96 \text{ kg}$$

an den Schieberspiegel gedrückt.

„Der Reibungskoeffizient für einen gut geschmierten Schieber sei 0,05. Also die Reibung:

$$4416{,}06 \cdot 0{,}05 = 220{,}848 \text{ kg.}$$

Bei dem Schieberweg = 100 mm und einer Umdrehungszahl n = 95 i. d. Min. erhält man die mittlere Geschwindigkeit in der Sekunde zu:

$$= \frac{95 \cdot 0{,}1}{30} = 0{,}316 \text{ m}$$

und somit die Reibungsarbeit des Schiebers in einer Sekunde:

$$= 220{,}848 \cdot 0{,}316 = 69{,}787 \text{ mkg oder}$$
$$= \frac{69{,}787}{75} = 0{,}930 \text{ Pferdekraft.}$$

In diese Reibungsarbeit darf auch noch diejenige am Exzenter und an der Stopfbüchse und Führung der Schieberstange eingerechnet gedacht werden, weil die Arbeit wegen zu großer Annahme von P wesentlich zu groß berechnet wurde.

„Da nun bei obigen Umdrehungszahlen und bei obiger Spannung der Druckluft der Kompressor ca. 66 Pferdekräfte Dampfarbeit verbraucht, so beträgt die durch den Schiebermechanismus verlorene Reibungsarbeit nur $\frac{0{,}93}{66} = 0{,}014$, also noch nicht $1^1/_2\,^0/_0$ der Gesamtarbeit".

Die Vernachlässigung der Exzenter- und Stoffbüchsenreibungsarbeit, bezw. die Zusammenfassung derselben mit der Schieberarbeit ergibt doch wohl unrichtige Resultate. Bedenkt man, daß wegen des hohen Luftüberdrucks im Schieberkasten die Stopfbüchse fest angezogen werden muß, um ein Dichthalten zu erreichen, daß mit wachsender Reibungsarbeit in der Stopfbüchse aber auch

die Exzenterreibungsarbeit wächst, so dürfte in Wirklichkeit die Reibungsarbeit doch größer als $1^1/_2$% der Gesamtarbeit in Anrechnung zu bringen sein.

Der Vorwurf stark erwärmter Luft, welcher endlich noch den Weißschen Kompressoren gemacht wird und in gleicher Weise alle trockenen Kompressoren trifft, kann dagegen in keiner Weise entkräftet werden. Hierdurch ist aber auch ein vermehrter Kraftverbrauch verursacht. Beide Übelstände zusammen wiegen die Vorteile der besprochenen Konstruktion teilweise auf. Die Mantel- und Deckelkühlung kann niemals so energisch wirken, daß sie gerade während der Kompression der Luft die erzeugte Wärme abzuführen imstande wäre. Während aller übrigen Perioden ist sie aber auf die Betriebsarbeit ohne Einfluß. Sie bezweckt und erreicht eben nur eine derartige Abkühlung der Zylinderwände, daß das an ihnen haftende Schmieröl weit unter seiner Zersetzungstemperatur, also vollkommen wirksam bleibt.

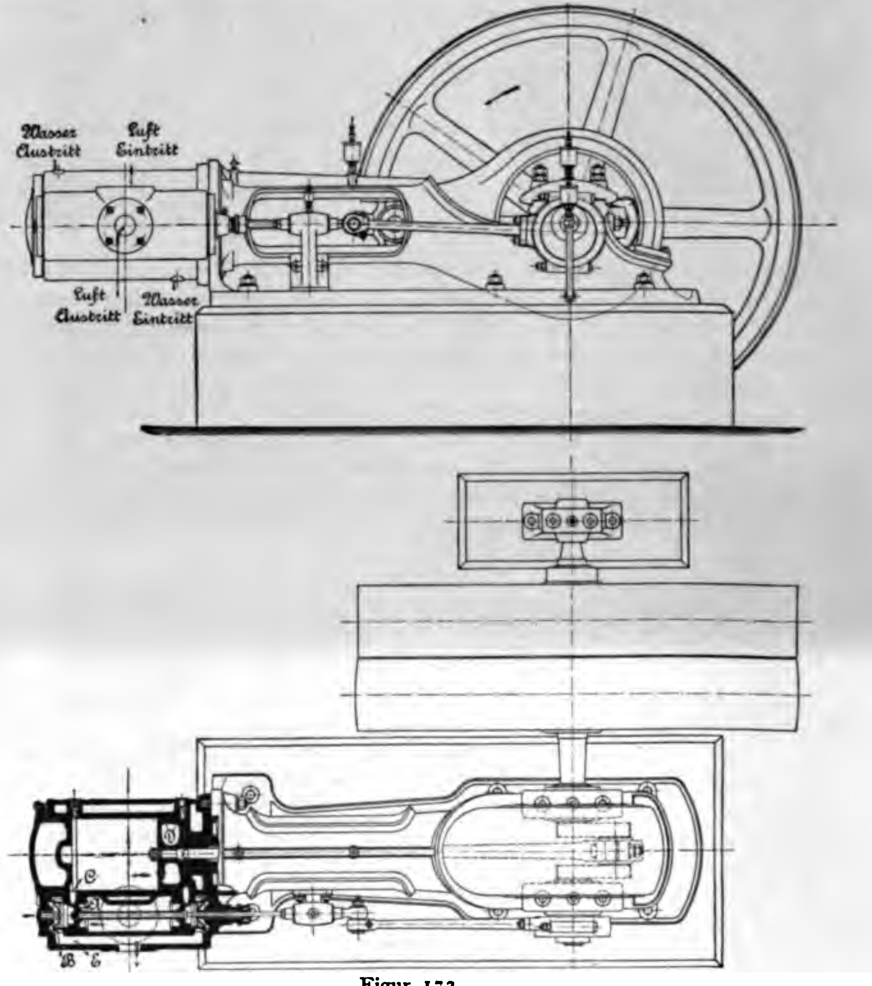
Es darf andererseits nicht unterschätzt werden, daß die Weissschen Kompressoren vollkommen trockene Luft liefern, welche für viele Zwecke allein brauchbar ist, da selbst mäßiger Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei längerem Betriebe Verunreinigung, Rostbildung und häufig auch Eisbildung in den Arbeitsmaschinen verursacht.

Sehr zahlreich sind die verschiedenartigen Abänderungen der Schieberkompressoren, indem dieselben entweder mit einem mittleren Rund- oder Drehschieber und Druckventil oder mit zwei übereinander liegenden Schiebern oder mit einem gemeinschaftlichen Rundschieber und einem Druckventil oder mit mehreren Schiebern ausgeführt werdee. Zu erwähnen sind die Konstruktionen der Maschinenbauaktiengesellschaft vorm. Breitfeld, Danek & Co. in Prag-Karolinenthal, welche Firma den sogenannten Harrasschen Luftkompressor ausführt, ferner der Firma Bettinger & Balcke in Frankenthal, der Firma Heinrich Hirzel in Leipzig-Plagwitz, der Firma Meng & Hambrog in Ottensen bei Hamburg, der Maschinenfabrik Aktiengesellschaft Wegelin & Hübner in Halle a. S. und anderer mehr.

In neuerer Zeit werden mit Vorliebe Kompressoren gebaut, deren Einlaß durch ein gesteuertes Organ, Ventil, Flach- oder Kolbenschieber bewirkt wird, während der Auslaß der Luft durch ein federbelastetes Druckventil selbsttätig erfolgt. Je nach der Anordnung dieses letzteren Ventils unterscheiden sich die zahlreichen, sinnreichen Konstruktionen, von welchen die folgenden besondere Erwähnung verdienen.

In Figur 172 ist der Köstersche Luftkompressor in seiner äußeren Anordnung, sowie in den Figuren 173—175 in drei Schnitten durch den Luftzylinder bezw. das Kolbenschiebergehäuse dargestellt, welche Abbildungen Ausführungen der Firma Pokorny & Wittekind in Bockenheim a. M. zeigen. Der Kolbenschieber steuert Anfang und Ende der Saugperiode, sowie Ende der Druckperiode, und zwar öffnet er den Kanal *C* abwechselnd auf der Saug- und Druckseite kurz nach den Todpunkten des Arbeitskolbens *D*, um ihn in dem Moment, in welchem der Arbeitskolben die folgende Todlage erreicht, wieder zu schließen. Nach Eröffnen des Kanals auf der Druckseite tritt die Luft mit zunehmender Kompressionsspannung unter das Rückschlagventil *B* und öffnet dieses, sobald der Druck im Zylinder den im Druckraum *E* herrschenden erreicht hat. Der Arbeitskolben *D* drückt nun die Luft durch das Ventil *B* in den Druckraum *E*. Genau in der nun folgenden Todpunktlage des Arbeitskolbens unterbricht der Schieber die Verbindung zwischen Arbeitszylinder und Ventil *B*, und drückt während seiner weiteren Bewegung nach dem Ventil zu die zwischen sich und diesem befindliche Preßluft in den Druckraum *E*. Durch diese eigenartige Verdrängerwirkung des Steuerkolbens *A* wird der Ventilhub ganz allmählich verringert und so ein sanfter Schluß dieses Organs bewirkt. Das von dem Steuerkolben *A* bestrichene

Volumen ist sehr gering gegenüber dem Arbeitsvolumen ($^1/_{30}$—$^1/_{40}$). Der Ventilhub wird sich nach Abschluß des Kanals *C* auf der Druckseite, entsprechend diesem geringen Steuerkolbenvolumen, stark vermindern, und bei der Umkehr des Steuerkolbens *A* auf ein kleines Maß herabgesunken sein. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Ventilhub, bei richtig gewählter Feder, ungefähr proportional der Kolbengeschwindigkeit zu- resp. (von ungefähr Mitte Hub an) abnimmt, so daß er bei der Todpunktlage des Arbeitskolbens *D* schon verhältnismäßig gering sein wird, und wenn weiter in Erwägung gezogen wird,

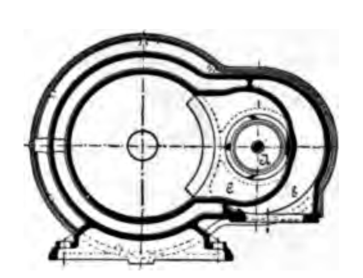



Figur 172.

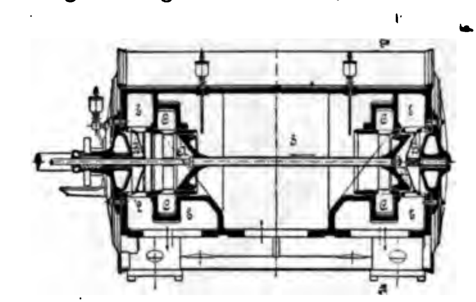
daß von diesem (der Todpunktlage des Arbeitskolbens entsprechenden) Zeitpunkt an dem Ventil *B* zu seinem völligen Schluß noch etwas mehr, als die Zeit eines halben Hubes zur Verfügung steht, kann man sagen, daß die für diese Steuerung möglichen Umlaufzahlen praktisch fast unbegrenzt sind. Die Steuerung eignet sich in der Tat für jede beliebige Umdrehungszahl.

Der Steuerkolben *A* bewirkt durch seine eigenartige Verdrängerwirkung nicht allein die günstige Arbeitsweise des Ventiles, sondern ein Hauptvorzug liegt noch darin, daß die gepreßte Luft, die zwischen dem Schieber *A* und dem Ventil *B* sich befindet, fortgedrückt wird. Das zwischen dem Schieber *A* in seiner,

dem Ventil am nächsten gelegenen Todlage und dem Ventil *B* selbst eingeschlossene Volumen wird derart bemessen, daß es bis zur Wiedereröffnung des Kanals auf der Druckseite auf ungefähr 1 Atm. abs. (gleich der Spannung im Arbeitszylinder bei Eröffnen des Kanales *C*) zurückexpandiert ist. Während bei vielen Konstruktionen das in den Durchtrittskanälen bleibende Volumen Preßluft bei Eröffnung der Druckkanäle in den Zylinder zurückschießt und dadurch eine, oft sehr beträchtliche, unnötige Arbeitsvergrößerung bewirkt wird, ist dies hier




Figur 173.

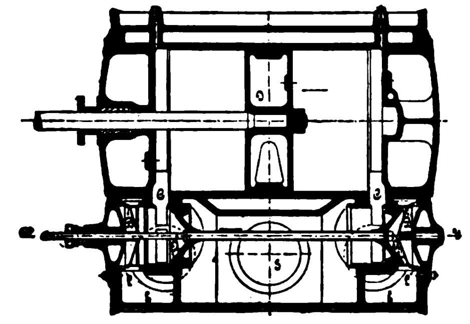


Figur 174.

durch die Verdrängerwirkung des Steuerkolbens unter allen Umständen vermieden.

Erwähnenswert ist noch der doppelte Abschluß zwischen Saug- und Druckraum während eines großen Teiles einer Kurbeldrehung, derart, daß nicht nur der Schieber *A*, sondern zugleich das geschlossene Ventil *B* die fortgedrückte Luft von dem Arbeitszylinder absperrt.

Das Rückschlagventil wird möglichst leicht gebaut und schließt sich unter Einwirkung einer Feder, die nach Ventilgewicht, Ventilhub und Umdrehungszahl im geschlossenen Zustande des Ventils eine Spannung von 0,006—0,02 kg auf 1 qcm freie Ventilfläche aufweist.



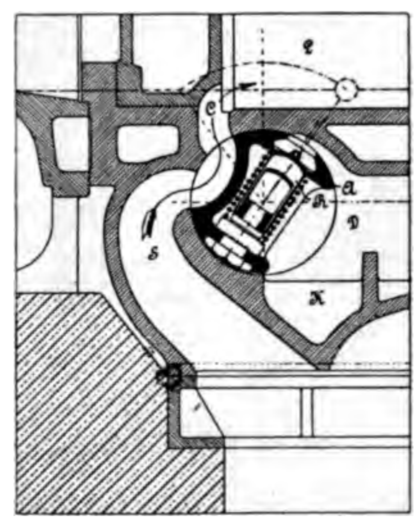
Figur 175.

Die Kompressoren dieser Bauart arbeiten ohne Druckausgleich. Die schädlichen Räume der Zylinder sind gering. Sie betragen bei Kompressoren mittlerer Größen und normalen Umdrehzahlen (z. B. 85 in der Minute bei 400 cbm Saugleistung in der Stunde) $1\,^1/_2$—2 $^0/_0$ des Nutzvolumens. Dieser kleine Betrag ist durch Teilung der Kolbenschieber erreicht. Die garantierten volumetrischen Wirkungsgrade einstufiger Kompressoren betragen, je nach der Höhe des Kompressionsdruckes zwischen 2 und 6 Atm. abs., 90—98 $^0/_0$. Bei Verbundkompressoren mit 6—8 Atm. absolutem Enddruck beträgt der garantierte volumetrische Wirkungsgrad 95—96 $^0/_0$.

Von Interesse dürfte es sein, daß bei Versuchen an einem vertikalen Verbundkompressor für 6000 cbm stündliche Saugleistung (ohne eigentlichen Saugwindkessel mit beträchtlicher Saugrohrlänge) bei 85 Umdrehungen in der Minute ein volumetrischer Wirkungsgrad von $\frac{122}{112} = 109\,^0/_0$, also weit über 100 $^0/_0$, festgestellt wurde. (Verursacht war derselbe durch die Schleuderwirkung der Luftmassen während der Saugperiode.)

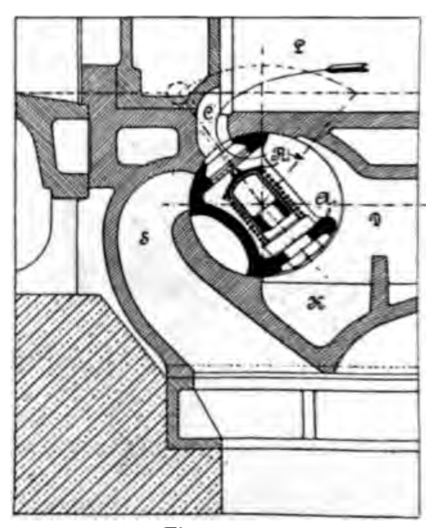
Eine zweite eigenartige Konstruktion ist diejenige von Strnad, bei welcher die Regelung des Luftein- und Austrittes an jeder Zylinderseite von einem einzigen

oder seltener auch durch zwei nebeneinander liegende Rund- oder Korlißschieber bewirkt wird. An jedem Zylinderende ist ein solcher Schieber angeordnet, welcher die Kanäle für den Ein- und Austritt der Luft enthält und auf dem Druckkanale eine Reihe von Ventilen trägt, welche den Austritt der Luft selbsttätig einleiten,



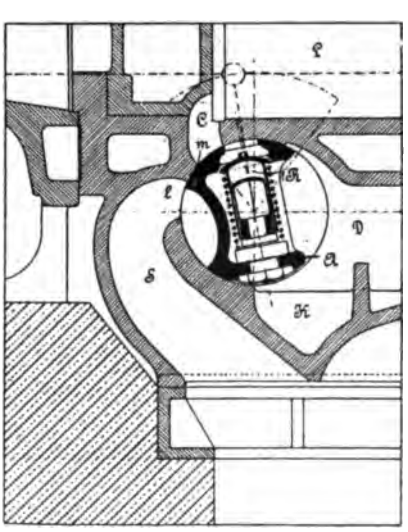


Figur 176.



Figur 177.

wenn der Druck im Zylinder den im Druckraume überschreitet, während der Schieber den Abschluß des Druckkanales besorgt. Dieser Abschluß des Druckkanales erfolgt genau bei Eintritt der Kolbentodlage und wird dadurch die Luftsäule im Druckrohre verhindert zurückzuströmen und sich mit ihrer ganzen lebendigen Kraft auf die noch nicht ganz geschlossenen Ventile zu stürzen und dieselben geräuschvoll zuzuschlagen. Die Ventile, welche mit möglichst geringer Masse ausgeführt werden, bleiben sich selbst (bezw. ihrer nur mäßig angespannten Schlußfeder) überlassen und haben während des ganzen Kolbenrücklaufes Zeit, sich sanft und ruhig auf ihren Sitz niederzulassen, wodurch hier auch bei den höchsten Umlaufszahlen ein nahezu geräuschloser Gang erzielt wird, während bei gewöhnlichen selbsttätigen oder auch gesteuerten Ventilen der Schluß momentan bei der Richtungsumkehr des Kolbens erfolgen soll, was nicht zu erreichen ist, da bei der geringsten Verspätung des Schlusses die Luftsäule im Druckrohre sich nach rückwärts in Bewegung setzen und das Ventil heftig zuschlagen wird.



Figur 178.

Der Antrieb der Schieber erfolgt durch ein um ca. 90° (mit etwas Nacheilung) gegen die Maschinenkurbel aufgekeiltes Exzenter.

Das Spiel des Schiebers und der Ventile ist aus Figur 176—178 zu erkennen. Der Rundschieber *A* verbindet abwechselnd den Zylinderraum *L* mit

dem Saugkanale $S$ und dem Druckkanale $D$. Figur 176 zeigt das Ansaugen der Luft durch die Höhlung des Rundschiebers. Während der Kolben von rechts nach links zurückgeht und die verdichtete Luft vor sich herschiebt, schwingt der Rundschieber nach links und bringt den, von den Ventilen $R$ bedeckten Schieberkanal vor den Zylinderkanal $C$, so daß die Ventile selbsttätig gehoben werden, wenn der Druck im Zylinder den im Druckraume $D$ überschreitet, Figur 177. Hat der Kolben seine Todlage erreicht, so ist der Schieber um so viel nach rechts zurückgegangen, daß, wie in Figur 178 ersichtlich ist, der Druckkanal eben geschlossen wird. Die Luft im Druckrohre wird dadurch stoßfrei durch den Schieber abgefangen und die Ventile, welche noch nicht ganz geschlossen haben, können sich während des Kolbenrückganges sanft auf ihren Sitz niederlassen.

Die meist gebräuchliche Anordnung ist diejenige mit tiefliegenden Schiebern, welche etwa $2^1/_2$—$2\,^0/_0$ schädlichen Raum bedingt.

Bei Anwendung dieser Konstruktion als Vakuumpumpe wird der Schieber in der Regel im Zylinderdeckel angeordnet und läßt sich der schädliche Raum sodann auf $1^1/_2$—$1\,^0/_0$ einschränken.

Infolge dieses geringen schädlichen Raumes fällt bei diesem Systeme der kraftraubende Druckausgleich vollständig weg. Dadurch ist das System in der Leistung sehr vollkommen und eignet sich infolge der Anwendung von Corlißschiebern auch für die größten Ausführungen, bei welchen Flachschieber nicht mehr genügen und erfreut sich insbesondere für Bergwerksbetriebe großer Beliebtheit.

Die Ausführung dieser Kompressoren erfolgt seitens der Maschinenfabrik Hofmann & Zinkeisen in Zwickau i. S. und der Maschinenfabrik Th. Calow & Co. in Bielefeld i. W.

### Verbundkompressoren.

Infolge des Einflusses des in jeden Kompressor auf jeder Zylinderseite vorhandenen schädlichen Raumes kann die Kompression in einem Zylinder nur bis zu einer gewissen Grenze getrieben werden, da bei einer Überschreitung derselben beim Rückgange des Kolbens keine Luft angesaugt wird, vielmehr die im schädlichen Raume enthaltene Luft während des ganzen Kolbenhubes expandiert. Nimmt man z. B. den Inhalt des schädlichen Raumes zu $5\,^0/_0$ oder $^1/_{20}$ des ganzen Hubvolumens an und denkt sich die Luft auf $^1/_{20}$ ihres Volumens oder den 20fachen Druck komprimiert, so wird am Ende der Kompression der schädliche Raum mit Luft von 20 Atm. Druck gefüllt sein, beim Rückgange des Kolbens jedoch die Expansion auf das Hubvolumen zurück erfolgen, daher während des ganzen Hubes keine Luft mehr angesaugt und der Kompressor wirkungslos werden.

Da jedoch für manche Zwecke noch bedeutend höher gespannte Luft benötigt wird, so würde man dieselbe bei der Kompression in einem Zylinder niemals erhalten können. Man wendet daher für diese Zwecke Verbundkompressoren an, welche nach und nach — durch stufenweise Kompression — die Luft auf den gewünschten Enddruck bringen. Der Kompressionsgrad eines jeden Zylinders wird hierdurch kleiner und der Enddruck des ersten Zylinders zum Anfangsdruck des zweiten, derjenige des zweiten zum Anfangsdruck des dritten und so fort.

Soll beispielsweise die Luft gleichmäßig in drei Stufen auf 125 Atm. komprimiert werden, so würde dieselbe im ersten Zylinder auf 5 Atm., im zweiten Zylinder von 5 auf 25 Atm. und im letzten von 25 auf 125 Atm. komprimiert werden müssen. In jedem Zylinder würde dann der Druck eine fünffache Vergrößerung, das Volumen eine Verkleinerung auf etwa $^1/_5$ des Hubvolumens

erfahren. Die Kompression auf den fünffachen Druck aber bietet keinerlei praktische Schwierigkeiten und ist auch der volumetrische Wirkungsgrad für diesen Kompressionsgrad noch sehr günstig.

Bezüglich der Ausführung der stufenweisen Kompression lassen sich zwei Möglichkeiten unterscheiden. Entweder gelangt die Luft direkt vom ersten, größeren zum zweiten, kleineren Zylinder, so daß zuweilen sogar das Saugventil des kleineren Zylinders zugleich das Druckventil des größeren Zylinders ist, oder dieselbe wird von dem ersten Zylinder in ein Reservoir oder einen Zwischenraum gedrückt, in welchem sie möglichst stark wieder abgekühlt wird, um keine zu große Erwärmung zu erhalten, weil hierdurch ein Einfressen der Kolben und Kolbenstangen infolge der Verflüchtigung der Schmiermittel unausbleiblich sein würde. Im zweiten Falle saugt der kleinere Zylinder die Luft aus dem Zwischenbehälter an.

## 2. Die Luftpumpen.

Im allgemeinen kann man jeden Luftkompressor als Luftpumpe verwenden und sind auch die konstruktiven Unterschiede zwischen beiden meistens nur gering.

In demselben Verhältnisse, wie etwa die Gebläse hinsichtlich ihrer Druckverhältnisse und der hierdurch, sowie durch die Luftwege bedingten konstruktiven Ausführungen zu den Luftkompressoren stehen, stehen auch die Luftpumpen zu den letzteren. Während bei den Kompressoren eine Verdichtung der Luft von atmosphärischer Spannung auf einen beliebig hohen Enddruck beabsichtigt wurde, ist der Zweck der Luftpumpen dagegen, einen mit Luft erfüllten Raum zu entleeren, also eine Luftleere oder ein Vakuum, bezw. da eine absolute Leere nie erreichbar ist, eine möglichste Luftverdünnung zu erzielen. Hierbei wird eine mit jedem Kolbenhub zunehmende Druckverminderung in dem geschlossenen Raume bewirkt. Das bei jedem Hube angesaugte Luftvolumen ist auf atmosphärischen Druck zu komprimieren. Da jedoch der Anfangsdruck immer niedriger wird, so folgt hieraus eine ganz allmähliche Zunahme der Betriebskraft. Bezüglich ihrer Bauart unterscheiden sich die Luftpumpen kaum von den Kompressoren, vielmehr lassen sich die meisten Kompressoren auch als Luftpumpen verwenden, sobald dafür Sorge getragen ist, daß die Saugleitung mit dem zu entleerenden Raume, die Druckleitung oder die Druckventile direkt mit der äußeren Luft in Verbindung stehen.

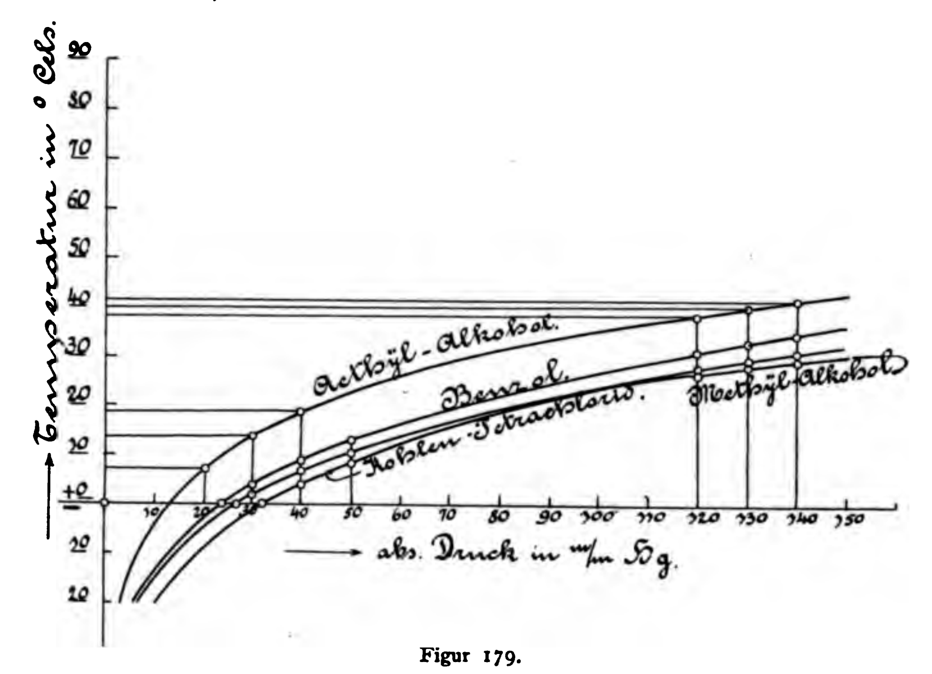
Die Verwendung der Luftpumpen ist eine vielfache, namentlich dienen dieselben in der chemischen Industrie zur Erzeugung luftverdünnter Räume in Koch-, Abdampf- und Destillationsgefäßen, zum Absaugen und Fortbewegen von Flüssigkeiten usw.

Eine zweite, sehr ausgedehnte und wichtige Anwendung finden die Luftpumpen bei den Kondensatoren der Dampfmaschinen zur Erzeugung des Vakuums und zum Absaugen der Luft, des Wasserdampfes und Wassers aus dem Kondensator. Die Kondensatorluftpumpen sind daher meist kombinierte Luft- und Warmwasserpumpen. Dieselben sollen im nachstehenden von den ersteren getrennt behandelt werden. Über die Wirkungsweise und Konstruktion ist bei den einzelnen Typen wenig zu bemerken, so daß im wesentlichen auf die Abbildungen verwiesen werden kann. Von beiden Klassen sind auch nur einige Haupttypen wiedergegeben, da namentlich bei den Kondensatorluftpumpen die Mannigfaltigkeit der Ausführungen eine zu große ist, als daß es möglich wäre, eine umfassende Übersicht in den Rahmen dieses Buches aufzunehmen.

### a) Trockenluftpumpen.

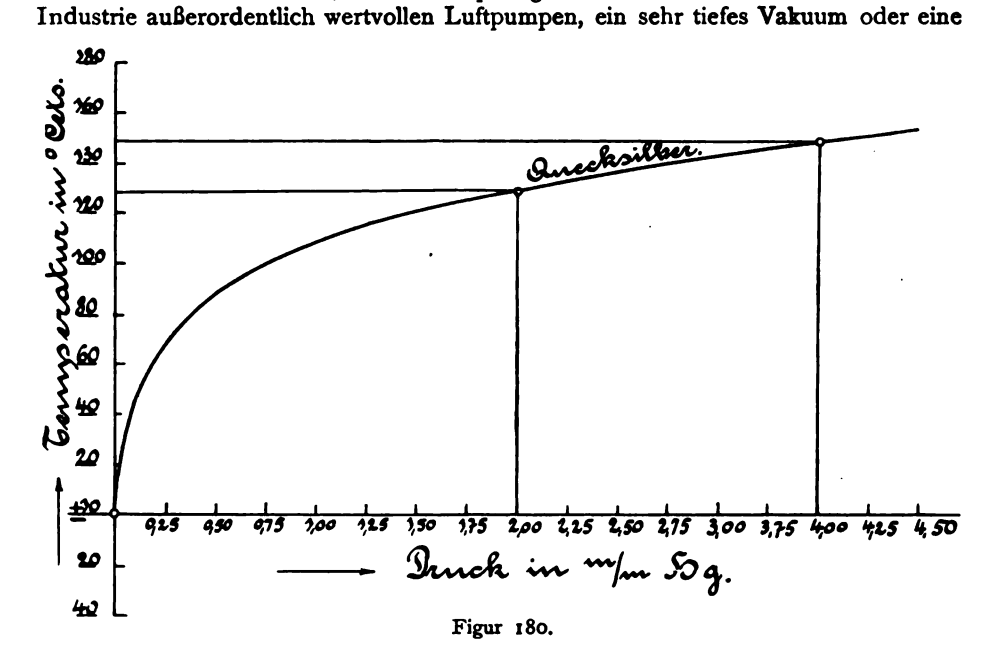
In konstruktiver Hinsicht ist zu bemerken, daß, da der Enddruck der Kompression nur 1 Atm. beträgt, die Luftpumpen sehr häufig mit Abschlußorganen ausgeführt werden, welche bei diesem geringen Drucke sich dauernd

gut bewähren, so insbesondere mit Klappen aus Gummi, Leder oder anderen elastischen Stoffen, z. B. dünnen Stahlblechlamellen.




Figur 179.

Wie bereits erwähnt, ist die Hauptaufgabe der, namentlich für die chemische Industrie außerordentlich wertvollen Luftpumpen, ein sehr tiefes Vakuum oder eine




Figur 180.

möglichst vollkommene absolute Luftleere zu erzeugen. In den Figuren 179 und 180 sind die Druckänderungen einer Anzahl von verschiedenen gesättigten Dämpfen mit gegen den Nullpunkt hin abnehmenden Temperaturen dargestellt. Wie aus

denselben hervorgeht, liegt die Verdampfungstemperatur eines gesättigten Dampfes um so tiefer, je besser das Vakuum ist. Der rasche Abfall der in den obigen Figuren dargestellten Kurven in der Nähe der Temperatur von 0° C. zeigt, wie vorteilhaft es ist, in möglichst geringem Vakuum die Verdampfung der gesamten Dämpfe vorzunehmen.

Gelingt es z. B. beim Verdampfen von Äthyl-Alkohol den Druck von 140 mm auf 130 mm bezw. 120 mm herabzumindern, so werden sich die Temperaturen von 41° auf 40° bezw. 38,5° erniedrigen.

Geht man jedoch im Verdampfen von 40 mm auf 30 mm bezw. 20 mm absoluten Druck herab, so kann mit Temperaturen von 18,5°, 13° bezw. 7° C. gearbeitet werden.

In beiden Fällen wird das Vakuum stufenweise um 10 mm verbessert; man erreicht jedoch bei schlechtem Vakuum nur eine geringe, bei gutem Vakuum dagegen eine rasche Abnahme der Temperatur.

Tatsächlich wird auch gegenwärtig an alle modernen Luftpumpen die Anforderung gestellt, absolute Drücke von wenigen mm Quecksilbersäule zu erzielen. Während sich die chemisehe Industrie bei Verdampfungs- und ähnlichen Prozessen noch vor wenigen Jahren mit einem durchschnittlichen Vakuum von 70—72 cm Quecksilbersäule begnügte, so haben die mit einem, der absoluten Luftleere nahekommenden Vakuum erreichbaren, bedeutenden Leistungen dahin gewirkt, nach dieser Richtung den Luftpumpenfabrikanten die höchsten Anforderungen aufzuerlegen. Durch Verwendung des hohen Vakuums ist es nunmehr möglich:

1. Die Leistungsfähigkeit einer vorhandenen Verdampf- oder Destillieranlage erheblich zu vergrößern, ohne irgendwelche Änderungen an den Apparaten selbst.
2. Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur zum Verdampfen zu bringen, welche bisher nur unter Zuhilfenahme von Heißdampf verflüchtigten.
3. Flüssigkeiten zu destillieren, welche früher nicht verflüchtigt werden konnten, weil dieselben die hierfür erforderliche Erwärmung (bei schlechtem Vakuum) nicht ertrugen, also entweder sich zersetzten, oder an Qualität einbüßten.
4. Flüssigkeiten, die einen sehr hohen Siedepunkt haben, unter hohem Vakuum leicht zu verdampfen.

Die Ausführungen einiger Luftpumpen, wie sie für die Zuckerindustrie gebräuchlich sind, zeigen die folgenden Figuren. Zunächst ist in den Figuren 181 und 182 eine Luftpumpe der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt in Braunschweig dargestellt.

Auf jeder Zylinderseite sind je zwei runde Klappen als Saugventile *A* und Druckventile *B* angebracht, so daß im ganzen acht Klappen vorhanden sind. Die Befestigung ist durch Druckschrauben, welche in je einem gemeinschaftlichen Bügel *C* sitzen, bewirkt. Zum Ausfüllen des schädlichen Raumes wird durch das Saugrohr *F* Wasser mit angesaugt, welches durch das Abflußrohr *D* wieder abfließt, während die Luft bei *E* ins Freie entweicht.

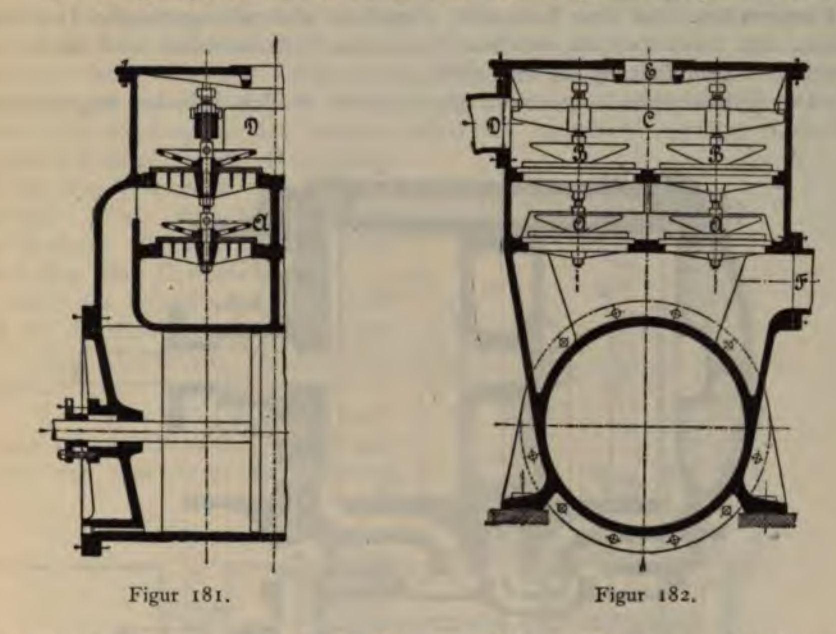
Hierdurch wird ein volumetrischer Wirkungsgrad von über 90 % erreicht.

Eine andere Ausführung zeigen die Figuren 183 und 184 der Firma C. Heckmann, Kupferschmiede und Maschinenfabrik, Berlin SO., Görlitzerufer 9.

Bei derselben sind die zwischen die Saug- und Druckventile eingeschalteten, vor den Öffnungen *B* und *C* sitzenden Einspritzventile *A* bemerkenswert, durch welche aus dem Trog *G* eine zum Ausfüllen des schädlichen Raumes jeweilig erforderliche Flüssigkeitsmenge, Wasser oder Glyzerin, angesaugt wird. Durch die Öffnung *D* am Boden des Stutzens *F* fließt das Wasser oder Glyzerin dem Trog *G* wieder zu, während die Luft durch die Öffnung *E* ins Freie gelangt.

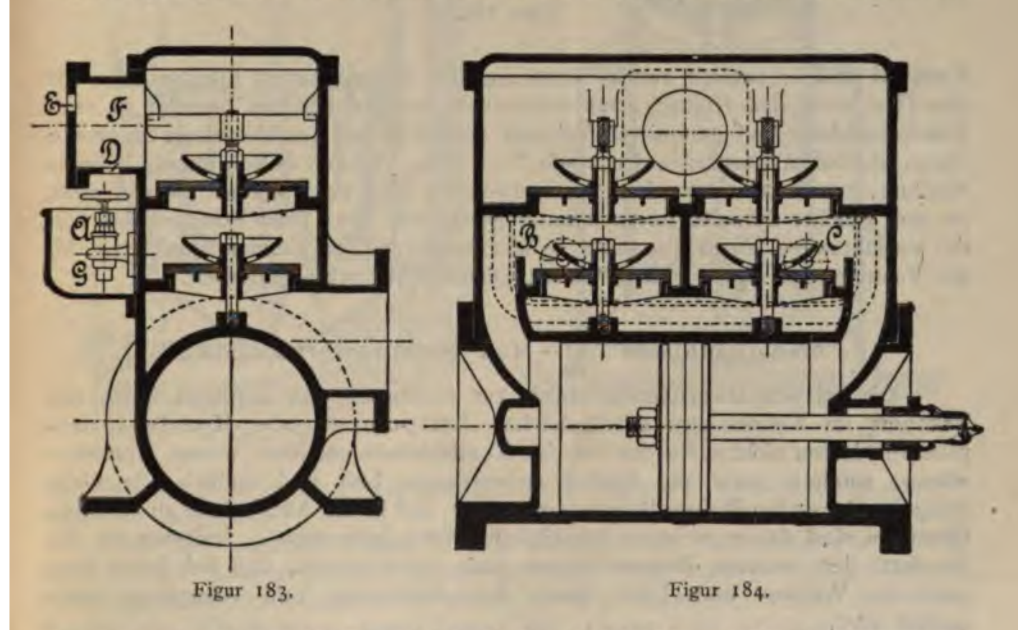
Bei Anwendung von Glyzerin findet zugleich eine Schmierung des Zylinders durch dasselbe statt.

Die Luftpumpe endlich der bei den Luftkompressoren genannten Firma



Figur 181. Figur 182.

POKORNY & WITTEKIND in Bockenheim-Frankfurt a. M., System KÖSTER ist in Figur 185 abgebildet. Das Wesentliche dieser Luftpumpe besteht darin, daß die



Figur 183. Figur 184.

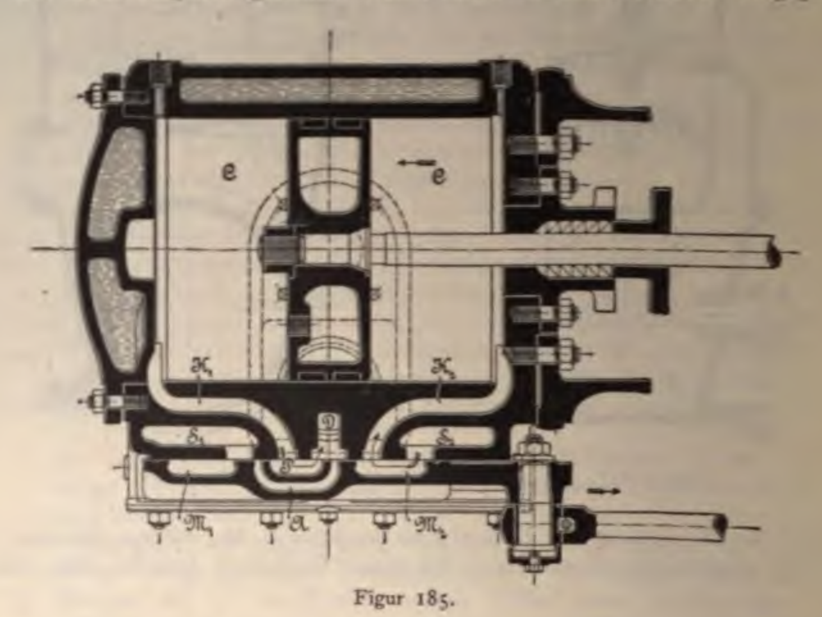
abzusaugenden Gase oder Dämpfe durch Kanäle $M_1$, $M_2$ und $P$ im Schieberspiegel, sowohl angesaugt, als auch fortgedrückt werden.

Dadurch wird ein besonderer Schieberkasten entbehrlich, so daß also die Zugänglichkeit des Schiebers jedenfalls eine vorzügliche ist. Außerdem kann das

Rückschlagventil $V$, im Zylinder $C$ festliegend, ebenfalls bequem zugänglich, untergebracht werden.

Für beide Zylinderseiten ist ein gemeinsames, federbelastetes Rückschlagventil vorgesehen. In dem Luftpuffer desselben wird atmosphärische Luft komprimiert, um beim Pumpen unreiner Gase eine Verschmutzung und starke Abnützung der Ventilführung zu vermeiden.

Der Druckausgleich geschieht durch einen in den Schieber eingegossenen



Figur 185.

Kanal $A$ und er beginnt zwecks Erhöhung des volumetrischen Effektes kurz vor dem Todpunkt des Kolbens, um ebensobald nach demselben beendet zu sein. Das erreichbare und garantierte Vakuum entspricht bei geschlossenem Saugrohre einem absolutem Quecksilberdruck von 3—5 mm. Handelt es sich um ein höheres Vakuum, so werden Doppelpumpen verwendet, und zwar werden alsdann zwei, an sich gleiche, Zylinder hintereinander geschaltet. Für diese Pumpen wird von der ausführenden Firma Pokorny & Wittekind in Bockenheim-Frankfurt a. M. ein Vakuum von $^1/_2$—1 mm absoluten Quecksilberdruckes garantiert.

## b) Kombinierte Luft- und Warmwasserpumpen.

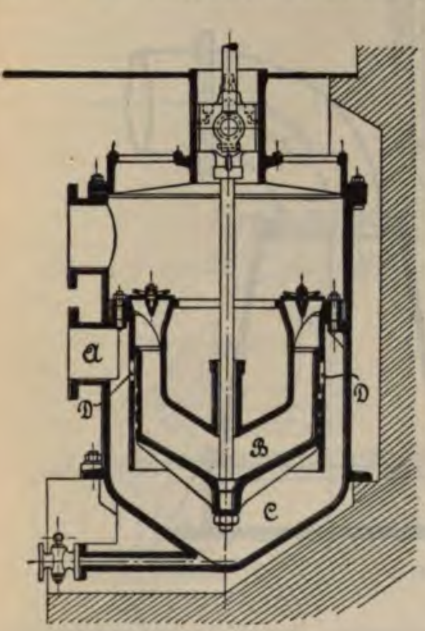
Die bei den Dampfmaschinen zur Erzeugung der Luftleere bezw. des Vakuums im Kondensator gebräuchlichen Luftpumpen oder Kondensatorpumpen haben nicht allein das bei der Kondensation gebildete warme Kondenswasser, sondern auch die hierbei freiwerdende Luft und endlich alle nicht völlig kondensierten Wasserdämpfe abzusaugen und in die Atmosphäre zu schaffen. Dieselben sind daher meistens kombinierte Wasserluftpumpen. Indessen ist die Eigenart der neueren Konstruktionen darin zu erkennen, daß bei ihnen eine getrennte Wasser- und Luft- bezw. Dampfförderung und Absaugung ausgeführt wird.

Hinsichtlich ihrer äußeren Bauart unterscheidet man stehende und liegende, ferner einfach und doppeltwirkende Luftpumpen. Die Ausführung einer stehenden Kondensatorluftpumpe der Firma Maschinenbauanstalt G. Kuhn in Stuttgart ist in Figur 186 dargestellt. Dieselbe bezweckt einen selbsttätigen Wasserzufluß

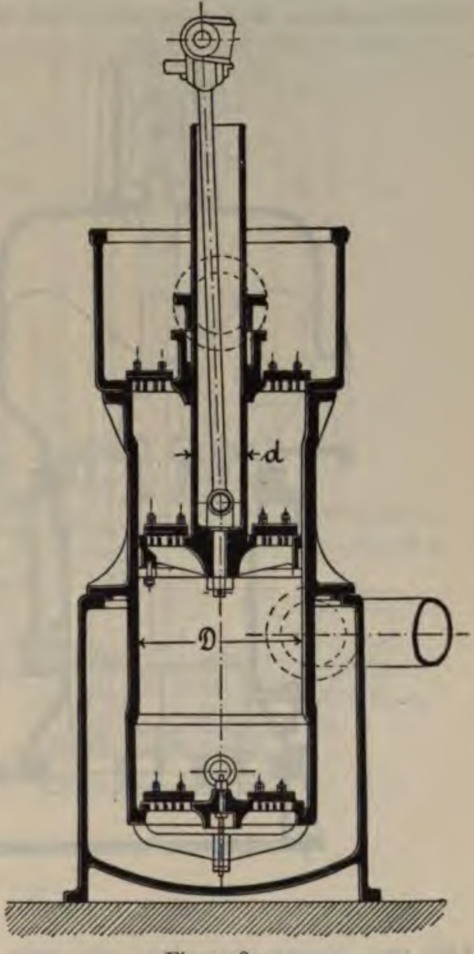
zur Luftpumpe zu ermöglichen, um dadurch den Kondensatordruck zu verringern.

Das Wasser-, Luft- und Dampfgemisch tritt bei *A* in den doppelwandigen Zylinder *C*, in dessen Inneren der hohle Kolben *B* sich auf- und niederbewegt. Eine ringförmige Öffnung *D* dient zum Eintritt der Luft und des Wassers, sobald der obere Rand des Kolbens den Ringkanal geöffnet hat. Das über dem Wasserspiegel befindliche Luft- und Dampfgemisch tritt zuerst über den Kolben. Durch den Niedergang des letzteren wird das unterhalb desselben befindliche Wasser aus dem Zylinder *C* verdrängt und in den Hohlraum des Kolbens gedrückt. Wenn auch beim Aufgang des Kolbens ein Teil des Wassers durch den Ring *D* wieder abfließt, so ist doch der Fortfall der Saugventile und die hierdurch bewirkte einfachere und billige Herstellung ein nicht zu unterschätzender Vorteil.

Eine gleichfalls stehende Luftpumpe mit Scheibenkolben sowie eine solche mit besonderer Luftableitung




Figur 186.



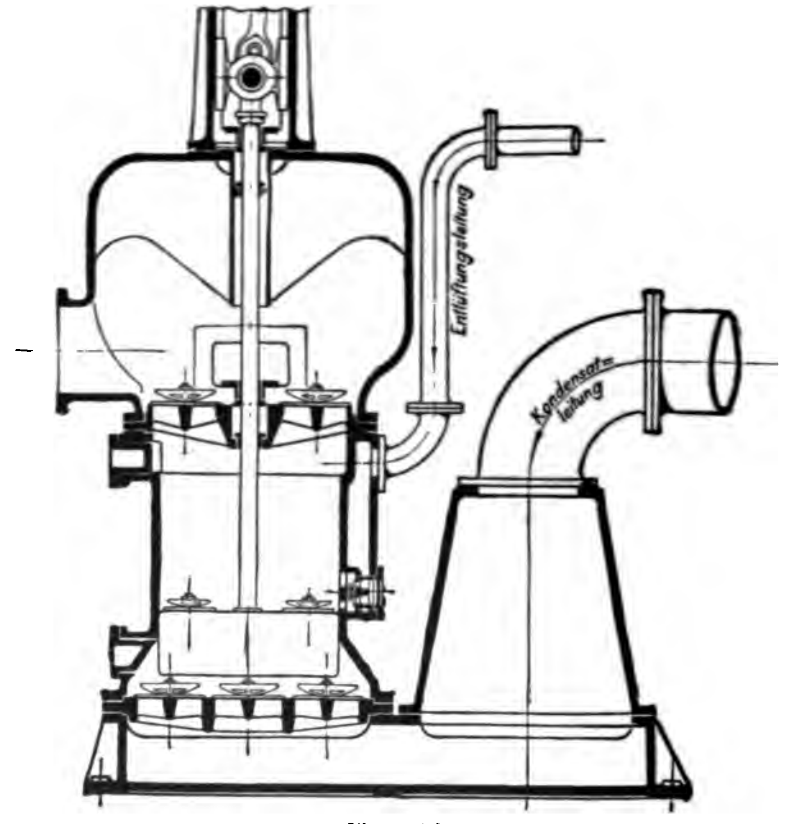

Figur 187.

der Siegener Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Siegen i. W. ist in den Figuren 187 und 188 dargestellt.

Bei der letzteren Pumpe ist das Absaugen der Luft sowohl örtlich wie zeitlich vom Absaugen des Wassers getrennt. Das letztere wird der Pumpe durch ein nach unten kegelförmig erweitertes Rohr zugeführt,[1] welches im tiefsten Punkte des Kondensators angeschlossen ist. Dieses Rohr ist ganz mit Wasser gefüllt und dient der hydrostatische Druck desselben mit dazu, die Ventilwiderstände und die eigene Massenträgheit der Wassersäule überwinden zu helfen.

[1] Z. d. Ing. 1901. Nr. 43. p. 1544.

Um das Luft- und Dampfgemisch abzusaugen, ist eine besondere Entlüftungsleitung angeschlossen, welche aus dem Kondensator an der kältesten Stelle desselben austritt und im Zylinder der Luftpumpe durch ein Ventil gegen dieses abgeschlossen mündet. Die Öffnungen dieses Ventils sind derartig in die Bahn des Kolbens gelegt, daß sie während des ersten Teiles des Kolbenhubes nicht mit dem Saugrohr in Verbindung stehen und erst frei werden, wenn der Kolben die pro Hub zu fördernde Wassermenge angesaugt hat. Im zweiten Teile des Hubes wird hierauf das Luft- und Dampfgemisch angesaugt, ohne daß es durch das bereits angesaugte Wasser vermöge der höher liegenden Einmündung des Entlüftungsrohres hindurchzutreten brauchte. Hierdurch wird eine Mischung von




Figur 188.

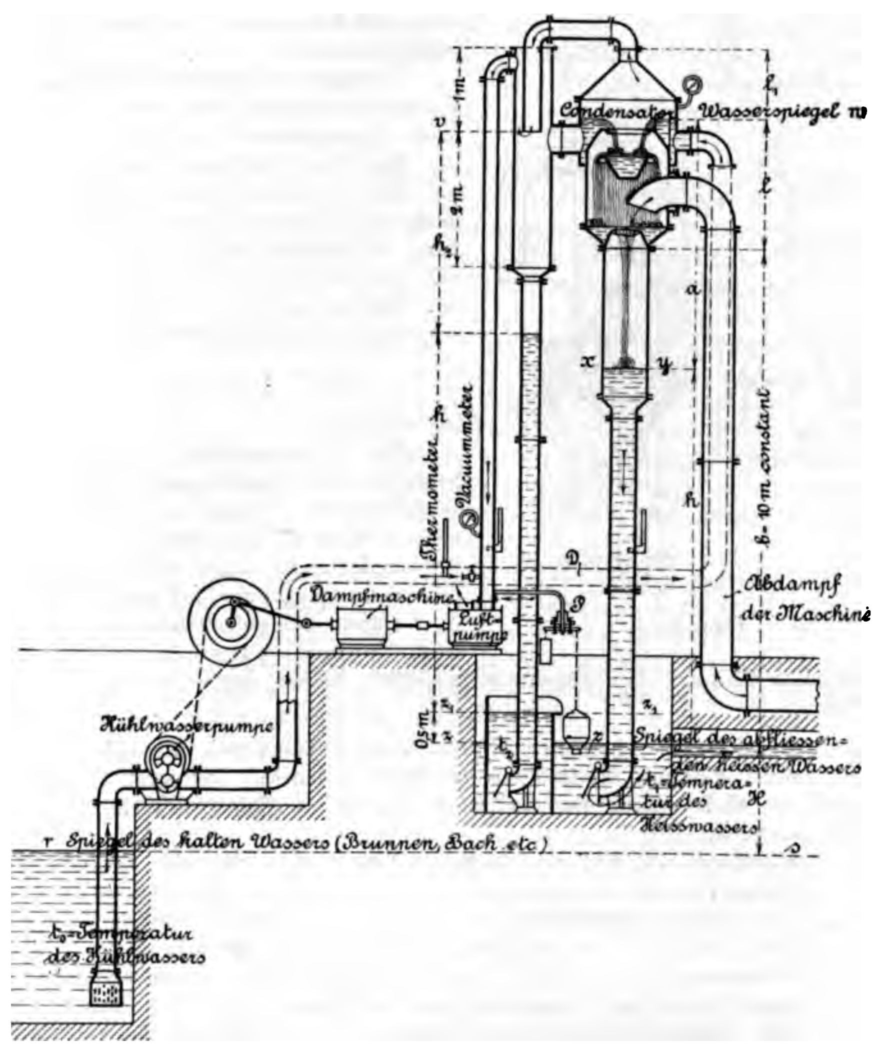
Luft und Wasser vermieden, also auch verhindert, daß Luft in beträchtlicher Menge vom Wasser gebunden wird, wodurch die Wirksamkeit der Luftpumpe verringert würde.

Eine der sinnreichsten Konstruktionen der letzteren Art ist die Gegenstromkondensationsanlage von Weiss (Figur 189 und 190), welche, da sie auch für andere Zwecke, als für Dampfmaschinenkondensationen, in der chemischen Industrie Anwendung gefunden hat, im Nachfolgenden etwas eingehender besprochen werden soll.

Um bei Mischkondensatoren eine möglichst günstige Ausnutzung des Kühlwassers zu erzielen, hat Weiss einen auf dem Gegenstromprinzip beruhenden Kondensator, einen sogenannten Gegenstromkondensator, konstruiert.

Das Kühlwasser tritt oben rechts seitlich, Figur 190, p. 232, in den als

stehenden Zylinder ausgeführten Kondensator ein, und fließt über eine Reihe halbkreisförmiger Querwände nach unten dem aufsteigenden Dampf entgegen. Der letztere tritt am unteren Ende des Kondensators seitlich bei $B$ ein. Die im Kühlwasser enthaltende Luft, welche mit Wasserdampf gesättigt ist, wird sogleich mit dem nicht kondensierten Dämpfen an der höchsten Stelle durch eine trockene Luftschieberpumpe abgesaugt, während das Kühl- und Kondensations-




Figur 189.

wasser von der tiefsten Stelle des Kondensators durch ein, je nach dem gewünschten Vakuum kürzeres oder längeres, im Maximum 10—12 m tiefes Abflußrohr abfließt. Die Luft wird, da sie an der kühlsten Stelle des Kondensators abgesaugt wird, von relativ größter Dichtigkeit, also relativ kleinstem Volumen sein.

Eine neuere Anordnung des Weissschen Gegenstromkondensators, wie sie von der Firma Gustav Brinkmann & Co. in Witten a. Ruhr gebaut wird, ist in Figur 189 abgebildet. Die Gesamtförderhöhe der Wasserpumpe beträgt $H + b + l$, wovon jedoch die der Saugkraft des Kondensators entsprechende

Förderhöhe in Abzug kommt, welche z. B. bei 61 cm Vakuum 8 m beträgt. Für die Anlage dieser Gegenstromkondensatoren empfiehlt die ausführende Firma folgende Gesichtspunkte.

Bei der Disponierung der Höhen hat man immer vom Warmwasserspiegel $zz$ auszugehen oder von der Überfallkante, welche dessen Höhe bestimmt. Den ersteren lege man so tief, als es die lokalen Verhältnisse (Grundwasserstand, Hochwasserstand eines benachbarten Flusses usw.) gestatten, ohne daß man Rückstau befürchten muß.

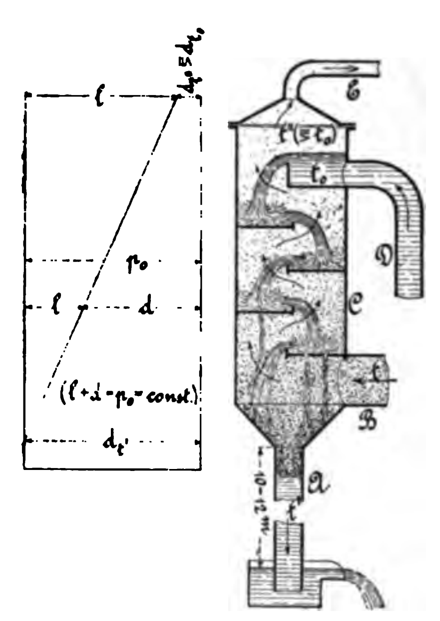
Alsdann lege man die Unterkante des Kondensatorkörpers um $b = 10$ m über jenen Untwasserspiegel $zz$.

Für die Kühlwasserpumpe soll man nie eine Zentrifugalpumpe, sondern nur Kapselräder- oder Klobenpumpen nehmen, damit sie imstande sind, ohne Veränderung der Tourenzahl das Wasser, entsprechend den verschiedenen Vakuumgraden, auf verschiedene Förderhöhe, welche

$$= H + 10\,\text{m} + l - h$$

ist, zu heben.

Die Kühlwasserpumpe kann nie entbehrt werden, auch nicht, wenn der Wasserspiegel $rs$ über $zz$ läge, $H$ also negativ wäre, es sei denn, daß der Kühlwasserspiegel $rs$ sogar noch über dem Oberwasserspiegel $vw$ im Kondensator läge.



Figur 190.

Durch die getroffenen Anordnungen sind folgende wesentliche Vorteile der Weissschen Konstruktion gegenüber anderen, früher besprochenen Systemen verursacht.

1. Die Luft hat eine über $2^1/_2$ mal größere Dichtigkeit als bei den unter sonst gleichen Umständen arbeitenden, nassen Luftpumpen, weshalb das Hubvolumen der Luftpumpe bedeutend kleiner sein kann als bei ersteren.
2. Hierdurch ist, weil eine kleinere Pumpe ausreicht, eine billigere Herstellung, sowie ein geringerer Kraftverbrauch der Anlage bewirkt.
3. Der Kühlwasserverbrauch ist beträchtlich kleiner als bei gewöhnlichen Einspritz- oder Mischkondensatoren, weil die Kühlwirkung des Wassers bedeutend besser durch das Gegenstromprinzip ausgenutzt wird, da dasselbe mit der Temperatur des zuströmenden Dampfes abfließt.
4. Der Raumbedarf und das Gewicht des Kondensators ist beträchtlich kleiner als bei anderen Systemen, wodurch die Aufstellung auch bei geringem, verfügbarem Raume ermöglicht ist.

Aus dem in Figur 190 dargestellten Diagramm, in welchem $p_0$ den größten im Kondensator auftretenden Druck, $d$ den spezifischen Dampfdruck und $l$ den spezifischen Luftdruck darstellt, geht deutlich hervor, wie mit abnehmender Temperatur die Dichtigkeit der Luft zunimmt und dieselbe an der höchsten Stelle, wo die Temperatur des Luft- und Dampfgemisches nahezu gleich der Temperatur des einfließenden Kühlwassers ist, so daß das Luftvolumen und der entsprechende Durchmesser der Dampf-Luftleitung entsprechend klein gewählt werden kann.

Ein Nachteil der WEISSschen Konstruktion liegt in dem 10—12 m tiefen bezw. hohen Abflußrohr zum Absaugen des warmen Wassers. Hierin ist für viele Anlagen eine Schwierigkeit der Aufstellung infolge der örtlichen Verhältnisse begründet.[1]

## B. Die Kapselgebläse.

Während bei den beiden früheren Hauptklassen der Kolbengebläse die Bewegung des Kolbens oder Verdrängers eine rückkehrende, und zwar entweder eine geradlinig hin- und hergehende oder eine schwingende Bewegung war, ist dieselbe bei der nun folgenden Klasse eine, um eine oder mehrere Drehachsen fortlaufend umdrehende Bewegung.

In einem geschlossenen, zylindrischen Gefäß, der Kapsel oder dem Gehäuse, mit einer Lufteintritts- und Luftaustrittsöffnung befinden sich ein, zwei oder mehrere massive Flügel (Kolben oder Verdränger), welche auf horizontalen Achsen zweiseitig gelagert sind und durch ein oder mehrere außerhalb auf der Welle sitzende Zahnräder oder Riemenscheiben in Umdrehung versetzt werden. Die Flügel beschreiben daher Kreise und berühren mit ihrem äußersten Rande die Innenwand der Kapsel (bezw. lassen nur einen sehr kleinen Spielraum zwischen ersterem und letzterer), so daß die im Gehäuse eingeschlossene und nach jeder Umdrehung neu angesaugte Luft durch die Flügel verdrängt und in die Druckleitung geschafft wird, durch welche dieselbe dem Verwendungsorte zugeführt wird. In die sich abwechselnd vergrößernden und verkleinernden Zwischenräume zwischen den Flügeln und der Innenwand der Kapsel wird eine bestimmte Luftmenge eingeschlossen und von der Saugseite nach der Druckseite mitgenommen.

Da jedoch eine vollkommene Abdichtung der Flügel gegen die Kapsel oder das Gehäuse nicht ausführbar ist, so wird nicht alle Luft, welche von den Flügeln erfaßt wird, zur Druckleitung befördert werden, sondern ein Teil derselben durch die Spielräume nach der Saugseite zurückströmen, weshalb der volumetrische Wirkungsgrad um so geringer ist, je weniger dicht die Berührung der Flügel mit der Kapselwand ist, um so größer, je geringer der Spielraum zwischen beiden ist. Zur Ausfüllung des letzteren und möglichsten Abdichtung der Flügel gegen die Kapselwand sind verschiedene Mittel angewandt worden. wodurch der volumetrische Wirkungsgrad nicht unwesentlich erhöht worden ist,

Der mit diesen Gebläsen erzielbare Enddruck ist jedoch ein verhältnismäßig kleiner, die geförderte Luftmenge dagegen bei nicht zu hohem Drucke eine recht große, weshalb die Gebläse dieser Klasse hauptsächlich dort mit Vorteil Anwendung finden, wo eine große Luftmenge bei mäßigem Drucke benötigt wird, so z. B. zur Beschaffung der Verbrennungsluft für Schmiedefeuer, für Schmelz- und Verbrennungsöfen. Die Vorteile und Nachteile dieser Gebläseklasse gegenüber den Kolbengebläsen mit hin- und hergehendem Kolben sind im wesentlichen folgende. Als Vorzüge können angeführt werden:

1. Große Luftmengen bei geringem Kraftbedarf,
2. Geringe Anschaffungskosten,
3. Seltene und leicht ausführbare Reparaturen,
4. Leichte und einfache Inbetriebsetzung und Wartung,
5. Geringer Raumbedarf,
6. Gleichmäßigkeit des Luftstroms,

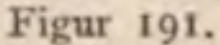
während als Nachteile zu erwähnen sind:

[1] Näheres s. v. IHERING, „Gebläse“, 2. Auflage, 1903, Theoret. Teil. Kapitel 7, G.

1. Geringer Kompressionsdruck,
2. Lästiges Geräusch während des Betriebes,
3. Schwieriges Abdichten der Flügel.

Eine Hauptausführungsform dieser Gebläse ist in Figur 191 abgebildet, das Gebläse von Root nach der Bauart der Ärzener Maschinenfabrik in Ärzen. Dasselbe kann als wichtigster Vertreter dieser ganzen Gruppe bezeichnet werden und ist auch unter dem Namen Rootsbläser oder Rootsblower allgemein bekannt. Es war zuerst auf der Pariser Weltausstellung des Jahres 1867 von dem Amerikaner Root ausgestellt. Die von ihm angegebene Konstruktion wurde bald Gemeingut aller Nationen und wird heute mit geringen Modifikationen von zahlreichen Firmen des In- und Auslandes gebaut.




Figur 191.



Figur 192.

Figur 192 zeigt eine Ausführung, bei welcher zum Zwecke besserer Abdichtung, leichterer Bearbeitung der Flügeloberfläche und zur Verringerung des Geräusches eiserne Flügel mit Holzbekleidung angewandt sind. Beide Flügel drehen sich in entgegengesetzter Richtung, was durch zwei gleichgroße, außerhalb des Gehäuses liegende Zahnräder bewirkt wird. Unten ist der Eintritt, oben der Austritt der Luft.

Die Leistungen und Dimensionen der Rootgebläse der Sächsischen Maschinenfabrik in Chemnitz ergibt folgende Tabelle:

| Nr. | Anzahl der Schmiedefeuer | Höchstes Schmelzquantum bei 50 cm Wassersäule kg | Flügel | | Antriebriemenscheibe | | | Kraftbedarf | Gewicht kg | Wenn mit Dampfmaschine | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Durchmesser mm | Breite mm | Durchmesser mm | Breite mm | Tourenzahl in der Minute | kg | | Zylinderdurchmesser mm | Hub mm |
| B 1 | 10—20 | 2000 | 400 | 800 | 300 | 90 | 400 | 3 | 650 | — | — |
| B 1a | 20—30 | 3000 | 400 | 1000 | 300 | 90 | 400 | 5 | 700 | — | — |
| B 2 | 30—40 | 4000 | 500 | 1000 | 350 | 130 | 380 | 7 | 1050 | 200 | 200 |
| B 2a | 40—50 | 5000 | 500 | 1250 | 350 | 130 | 380 | 9 | 1200 | 250 | 200 |
| B 3 | 50—60 | 6500 | 600 | 1200 | 400 | 160 | 350 | 14 | 1800 | 300 | 200 |
| B 3a | 60—75 | 8500 | 600 | 1500 | 400 | 200 | 350 | 18 | 2900 | 300 | 200 |
| B 4 | 75—100 | 12000 | 750 | 1500 | 550 | 250 | 320 | 28 | 3300 | 380 | 300 |
| B 4a | 100—130 | 15000 | 750 | 2000 | 550 | 250 | 300 | 35 | 3700 | 380 | 300 |

Über die Leistungen eines solchen Gebläses nach Figur 191, welches von der Ärzener Maschinenfabrik Adolph Meyer in Ärzen (Provinz Hannover) ausgeführt und durch das Maschinenlaboratorium der kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg auf seine Leistung geprüft worden war, gibt die folgende Tabelle Aufschluß.[1])

Versuchsresultate eines Rootsgebläses System Meyer-Ärzen.

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Luftpressung in Millimeter Wassersäule | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
| Kraftverbrauch des Gebläses einschließlich Vorgelege in PS | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3,5 | 4,4 | 4,92 | 5,33 | 5,97 | 6,54 | 7,41 | 8,03 | 8,62 | 9,25 | 9,75 | 10,66 | 11,21 | 12,0 | 2,81 | 13,31 | 14,0 |
| Gelieferte Luftmenge in der Minute in cbm | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 31,68 | 31,38 | 31,50 | 31,20 | 30,60 | 30,66 | 30,18 | 30,18 | 29,52 | 29,58 | 28,26 | 28,80 | 28,62 | 28,68 | 28,64 | 28,64 | 27,90 |
| Volumetrischer Wirkungsgrad | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,964 | 0,953 | 0,953 | 0,930 | 0,910 | 0,904 | 0,888 | 0,888 | 0,861 | 0,839 | 0,835 | 0,850 | 0,834 | 0,828 | 0,821 | 0,820 | 0,797 |
| Tourenzahl des Rootsgebläses in der Minute | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 403 | 403 | 403 | 403 | 405 | 405 | 406 | 407 | 406 | 405 | 398 | 398 | 401 | 403 | 408 | 402 | 403 |
| Effektive Arbeit des Gebläses in geförderter Luft in PS | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,615 | 3,24 | 3,90 | 4,41 | 4,93 | 5,55 | 5,98 | 6,58 | 7,03 | 7,60 | 7,8 | 8,51 | 9,00 | 9,51 | 10,00 | 10,50 | 10,80 |
| Dynamischer Wirkungsgrad | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,748 | 0,737 | 0,793 | 0,828 | 0,825 | 0,853 | 0,810 | 0,820 | 0,815 | 0,832 | 0,805 | 0,800 | 0,803 | 0,794 | 0,780 | 0,790 | 0,770 |

Wie hieraus folgt, beträgt der dynamische Wirkungsgrad im Maximum 0,853 bei einer volumetrischen Leistung von über 90 % und einer Luftpressung von 900 mm; überhaupt sind die in der Tabelle angeführten Werte als außerordentlich günstige zu bezeichnen.

## C. Die Schleudergebläse.

Wie bereits oben erwähnt, besteht die Wirkungsweise der Schleudergebläse oder Zentrifugalgebläse, auch Ventilatoren oder Exhaustoren genannt, darin, daß durch ein in einem geschlossenen Gehäuse umlaufendes Flügelrad der zwischen den Schaufeln befindlichen und durch seitliche, achsiale Öffnungen fortwährend nachströmenden Luft eine große Geschwindigkeit erteilt wird. Die dieser Geschwindigkeit entsprechende Zentrifugalkraft schleudert die Luftteilchen aus dem Rade in ein spiralförmig nach der Austrittsöffnung sich erweiterndes Gehäuse, den Aufnehmer oder Diffusor.

Die Wirkung der Ventilatoren ist entweder eine saugende oder blasende, je nachdem sie die Luft aus einem bestimmten Raume absaugen und in die freie Luft ausblasen oder aus der Atmosphäre angesaugte Luft in eine Rohrleitung drücken, von welcher sie dem Orte ihrer Anwendung zugeführt wird. In beiden Fällen besteht zwischen der Spannung der Luft vor dem Eintritt in das Gebläse und hinter demselben ein Unterschied, welcher gewöhnlich bei saugenden Gebläsen die Depression, bei blasenden die Pressung oder kurzweg der Druck genannt wird. Beide Druckunterschiede werden gewöhnlich in mm-Wassersäule gemessen. Da 1 Atm. einer Wassersäule von rund 10 m entspricht, so stellt 1 mm Wassersäule einen Druckunterschied von 0,0001 Atm. oder z. B. eine

[1]) Stahl und Eisen. 1. August 1904. Nr. 15. p. 889.

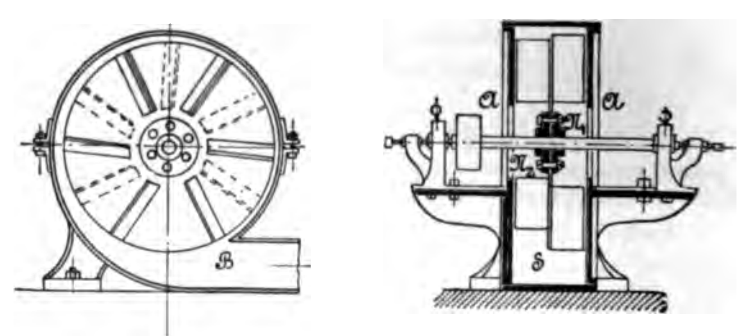
Höhe von 100 mm einen solchen von 0,1 Atm. dar. Im Gegensatz zu der vorgenannten Klasse der Gebläse sind die mit den Schleudergebläsen erzielten Pressungen wesentlich geringer, indem dieselben 100—200 mm Wassersäule selten übersteigen.

Eine bemerkenswerte Ausnahme hiervon machen nur die in neuester Zeit gebauten, durch sehr rasch laufende Dampfturbinen angetriebenen Gebläse, bei welchen Drucke bis zu 5 m Wassersäule, also etwa 0,5 Atm., erzielt sind.

Bei der außerordentlichen Vielseitigkeit der ausgeführten Konstruktion würde es zu weit führen, auch nur den Versuch einer erschöpfenden Darstellung der Verschiedenartigkeiten zu geben und sollen nur einige Hauptvertreter namhaft gemacht werden. Hinsichtlich der äußeren Bauart kann man folgende vier große Hauptgruppen unterscheiden:

1. Schleudergebläse ohne Verteiler oder Diffusor,
   a) mit geraden Flügeln oder Schaufeln,
   b) „ krummen „ „ „
2. Schleudergebläse mit Verteiler oder Diffusor,
   a) mit geraden Flügeln oder Schaufeln,
   b) „ krummen „ „ „

Die Ausführungsform eines einfachsten Schleudergebläses mit geraden Flügeln ist in Figur 193 in Ansicht und Vertikalschnitt gegeben.




Figur 193.

Auf der zu beiden Seiten des Gehäuses gelagerten Welle ist mittels der Naben $N_1$ und $N_2$ die Blechscheibe $S$ befestigt, an welcher beiderseits durch Winkeleisen je sechs gerade Schaufeln befestigt sind. Die Luft wird von beiden Seiten des Gehäuses durch die Öffnungen $A$ eingesaugt und bei $B$ ausgeblasen.

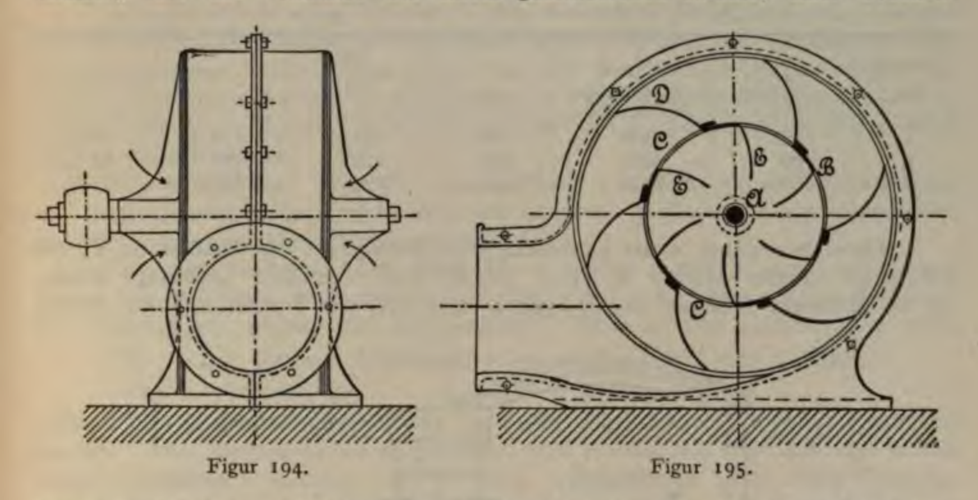
Dieser Ventilator findet seiner einfachen und billigen Herstellung wegen noch vielfach Anwendung als Schmiedegebläse, sowie für Gießereien, seltener zur Lüftung von Gebäuden, da das bei geraden Flügeln infolge des Eintrittes der Luft mit Stoß auftretende starke Geräusch seine Anwendung für diesen Zweck untunlich erscheinen läßt.

Das in den folgenden Figuren 194—198 dargestellte Gebläse von Capell ist mit krummen Schaufeln versehen, war jedoch in seinen älteren Ausführungen, wie es in den Figuren 194 und 195 gezeigt ist, nicht mit einem Diffusor oder Verteiler versehen.

Derselbe besteht, wie aus Figuren 195 und 196 ersichtlich ist, aus einer auf der Achse $A$ befestigten zylindrischen Trommel $B$, welche mit einer der Flügelzahl gleichen Anzahl von Öffnungen $C$ versehen ist. Sowohl innerhalb wie außerhalb der Trommel sind gekrümmte Schaufeln $D$ und $E$ befestigt. Der

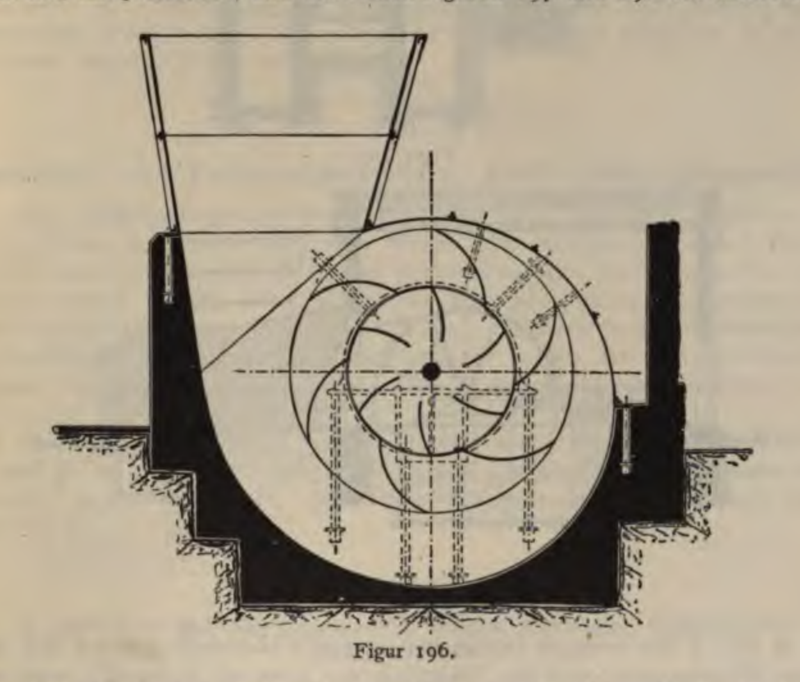
Durchmesser des Schaufelrades ist fast gleich jenem des Gehäuses, welches das Rad einschließt.

Die Saugöffnungen befinden sich zu beiden Seiten des Gehäuses und können, falls der Ventilator aus einem geschlossenen Raume, einer Trocken-



Figur 194. Figur 195.

kammer, Entstaubungsanlage oder dergl. absaugen soll, mit Saugrohren versehen werden. Die nächste Figur 196 zeigt ein größeres Gebläse von CAPELL, wie solches für die Ventilation von Bergwerken vielfach Anwendung gefunden hat, im Querschnitt, und die beiden Figuren 197 und 198 die äußere Anlage



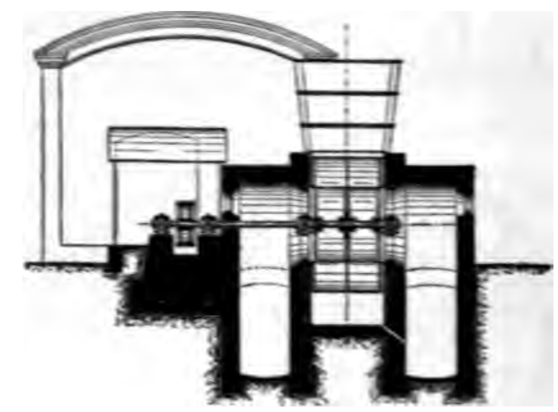
Figur 196.

eines solchen Gebläses, welches doppelseitig saugend wirkt und durch eine Betriebsdampfmaschine angetrieben wird. Bei der letzteren Ausführung beträgt der Durchmesser des Ventilators 4 m, die Flügelbreite 1,6 m. Die für den Betrieb solcher Ventilatoren erforderliche Kraft beträgt, wie im vorliegenden Falle, etwa

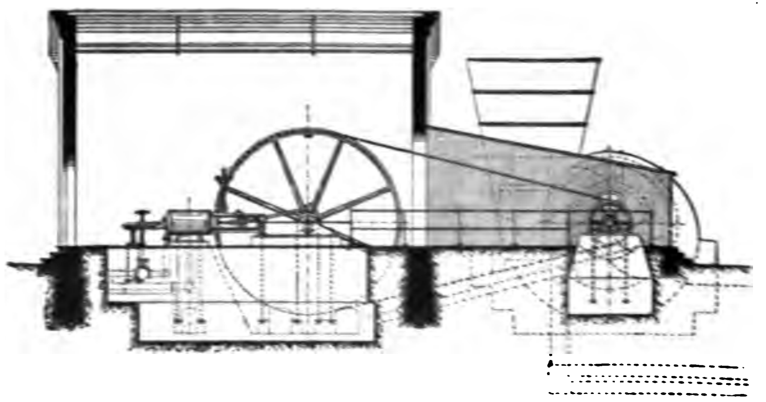
500 PS. Von einem ähnlichen Ventilator von 3,75 m Durchmesser und 2 m Breite, welcher auf einer Rheinischen Grube Aufstellung gefunden hat, wurden bei einem Versuche folgende Werte ermittelt, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

| Versuch Nr. | $n$ | $V_2$ a. d. Meßstelle | $h$ mm | $N_i$ PS. | $N_e$ | $\eta_d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 72 | 2969 | 186 | 229.23 | 119.29 | 52 % |
| 2 | 80 | 3292 | 223 | 310 | 157.9 | 51 % |
| 3 | 87.5 | 3629 | 269 | 390 | 207.8 | 53 % |

Darin bezeichnet $n$ die minutliche Umdrehungszahl des Ventilators, $V_2$ die Luftmenge in der Minute in cbm, welche vom Ventilator angesaugt wurde, $N_i$ die indizierte Leistung der Dampfmaschine, $N_e$ die Nutzleistung des Ventilators in PS., $h$ die erzeugte Depression in mm Wassersäule und $\eta_d$ den dynamischen Wirkungsgrad oder das Verhältnis der Leistung $N_e$ zu $N_i$, welches in der Tabelle in % ausgedrückt ist.



Figur 107.



Figur 108.

Von bekannteren neueren Systemen von Ventilatoren sind als die wichtigsten die folgenden Systeme zu nennen, und zwar die Ventilatoren von G. Schiele & Co., Bockenheim bei Frankfurt a. M., F. Pelzer, Maschinenfabrik in Dortmund.

A. Geisler, Düsseldorf, A. Rateau, gebaut von der Maschinenfabrik von Schüchtermann & Kremer in Dortmund, ferner der Ventilator von Ser, welcher hauptsächlich in Frankreich Anwendung findet, und der Ventilator von Davidson, welcher hauptsächlich in England zur Ausführung gelangt ist.

Für die chemische Industrie von besonderer Bedeutung zum Absaugen solcher Gase und Dämpfe, welche Metalle angreifen, sind die Ventilatoren oder Exhaustoren aus Steinzeug, wie solche von der deutschen Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und chemische Industrie in Friedrichsfeld in Baden, den Vereinigten Tonwarenwerken in Charlottenburg und anderen Firmen gebaut werden.

Einem Berichte[1] über die Untersuchung von Exhaustoren aus Steinzeug der erstgenannten Firma, welche Professor Lindner in Karlsruhe vor einiger Zeit angestellt hat, ist Nachfolgendes entnommen.

Die Steinzeugexhaustoren dieser Firma dienen zum Absaugen von sauren Gasen, die mit Eisen oder anderen Metallen nicht in Berührung kommen dürfen. Die Ventilatoren werden von der genannten Firma in zwei Größen, und zwar:

Nr. I mit 600 mm Flügelraddurchmesser und 200 mm Rohrweite
Nr. II mit 400 mm „ „ 150 mm „

gebaut. Die Umfangsgeschwindigkeit der Räder kann bis zu 45 m/Sek. gesteigert werden. Die Anordnung ist so getroffen, daß die Gebläse die Gase von beiden Seiten symmetrisch ansaugen und sie nach außen in den Umlauf des Gehäuses und in den tangential anschließenden Blasehals auswerfen. Im Inneren des Gehäuses ist die eiserne Welle mit Steinzeughülsen umkleidet, welche beiderseits am Flügelrade bis in die Stoffbüchse reichen, durch welche die Welle nach außen tritt, so daß eine Berührung der sauren Gase mit den Metallen so gut wie ausgeschlossen ist. Bezüglich der Versuchsergebnisse und der weiteren höchst interessanten Berechnungen und Folgerungen auf Grund derselben sei auf die vorstehend zitierte Quelle verwiesen.

## 2. Kapitel.

## Maschinen zur Formveränderung, Zerkleinerungsmaschinen.

Die Zerkleinerungsmaschinen spielen in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle, da einmal eine große Menge von Fertigprodukten und Handelswaren in ganz zerkleinertem Zustande, meistens sogar in Mehlform in den Handel gebracht werden müssen, wie z. B. Zement, Superphosphatmehl, künstliche Dungmittel, Knochenmehl, zahlreiche Farbstoffe usw., und andererseits zur Aufschließung und Ausführung der chemischen Reaktionen der Säuren usw. auf die festen Rohprodukte dieselben möglichst zerkleinert in die Arbeitsprozesse eingeführt werden müssen.

Bei der großen Menge verschiedenartig wirkender Maschinen dieser Art erscheint es erforderlich, dieselben hinsichtlich der Wirkung der in ihnen tätigen, bewegten Organe einzuteilen. Man kann nach diesem Gesichtspunkte die folgende Einteilung wählen.

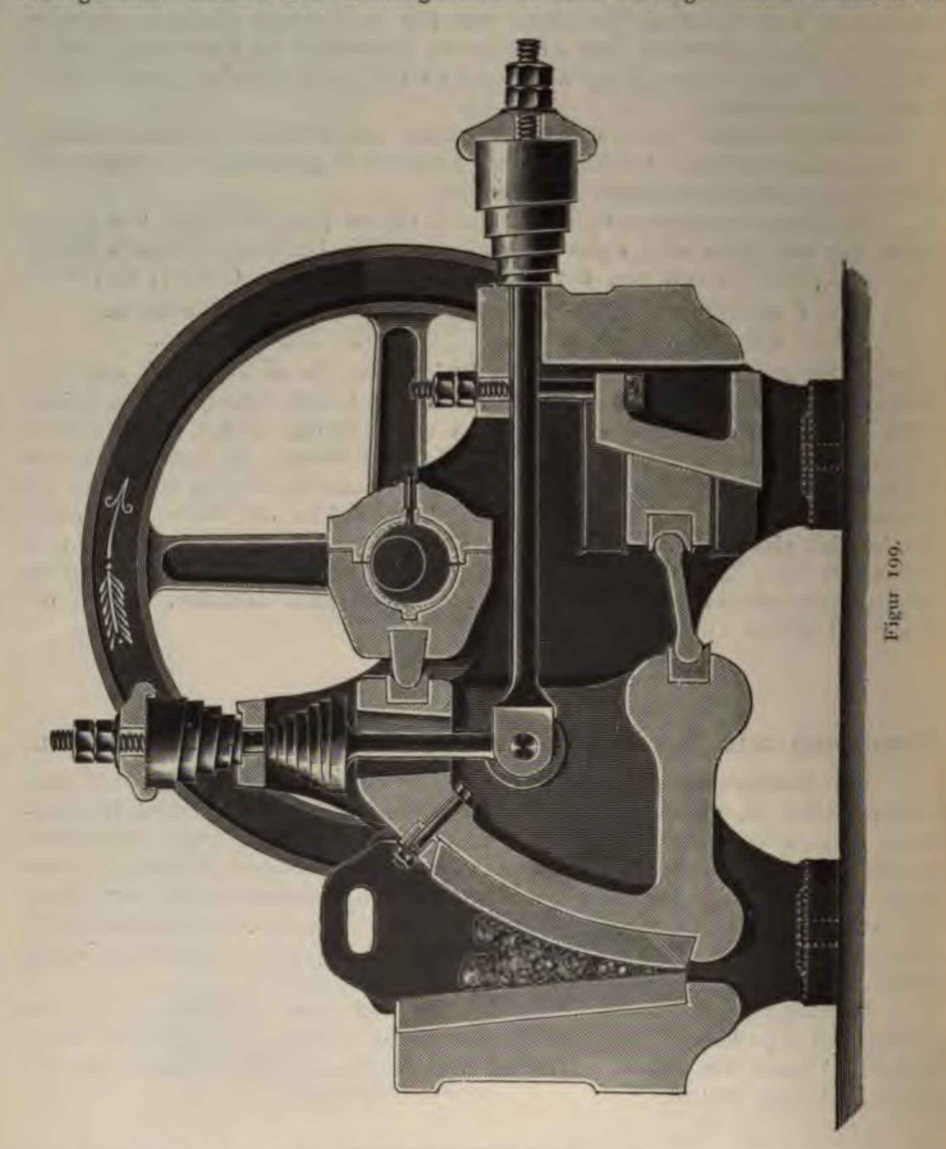
### A. Bloße Druckwirkung.

#### 1. Eine feste und eine schwingende Fläche, Kauwerke, Steinbrecher, Backenquetschen.

Bei denselben wird in einem dreiseitig geschlossenen kastenförmigen Behälter eine schrägliegende Fläche, welche mit Zähnen oder Rippen versehen ist, in schwingende Bewegung versetzt, wodurch bei der Bewegung gegen die feste,

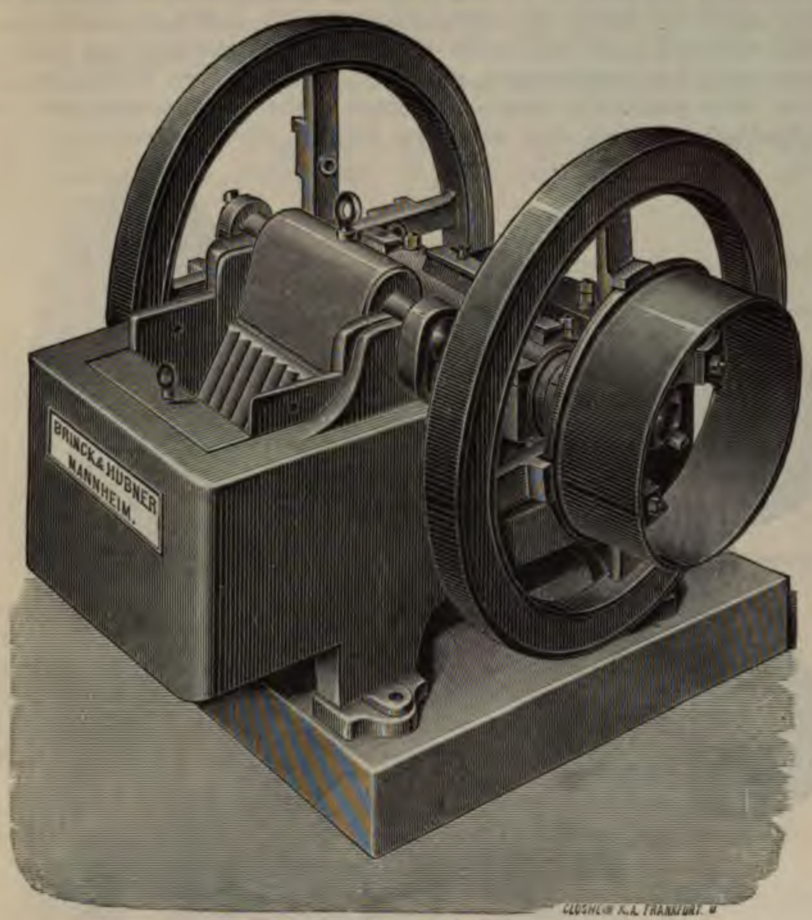
[1] Zeitschrift für angewandte Chemie. 1903. Heft 49.

gegenüberliegende Fläche hin ein Zermalmen der zwischengebrachten Materialien erfolgt. In Figur 199 ist ein solcher Steinbrecher der Firma BREUER & Co. in Höchst a/M. abgebildet. Die schwingende Fläche liegt innen und wird an ihrem oberen Ende durch einen auf der Antriebswelle befindlichen Exzenter hin- und herbewegt, während das untere Ende durch ein Kniehebelgelenk eine geringe Beweglichkeit erhält. Die Wirkungsweise ist aus der Figur ohne weiteres ver-


Figur 199.

ständlich. Figur 200 zeigt einen solchen Steinbrecher der Firma BRINCK & HÜBNER in Mannheim, bei welchem das untere Ende des Steinbrechers in schwingende Bewegung versetzt wird, während das obere Ende aufgehangen ist. Die untere Weite des Brechmaules ist so eingerichtet, daß dieselbe auch während des Ganges der Maschine verstellbar gemacht werden kann, so daß in möglichst weiten Grenzen beliebig fein oder grob gebrochen werden kann. Die Brechmaulweite dieser Maschinen schwankt zwischen 200 auf 150 mm, bis 1000 auf

400 mm und der Kraftbedarf dementsprechend von 1—2 PS. bis zu 14—18 PS., wobei die annähernde Leistung je nach der eingestellten Mund- oder Maulweite




Figur 200.

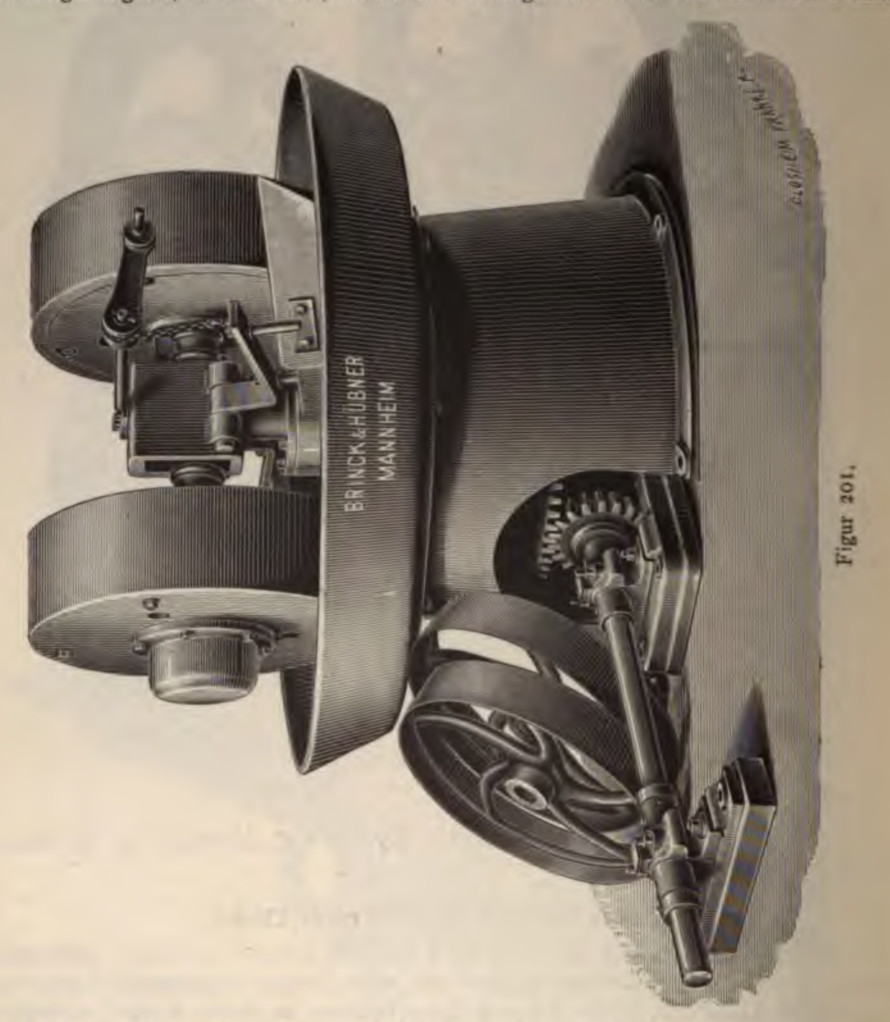
1—2 t bezw. bei den größten Nummern 20—30 t (à 1000 kg) in der Stunde beträgt.

## 2. Eine feste und eine rotierende Fläche.

Hierher gehören die Kollergänge und die Pendelmühlen. Bei diesen Maschinen wälzt ein zylindrischer, aus Stein oder Hartguß hergestellter Körper auf einer festen Unterlage, bezw. bei den Pendelmühlen an einem vertikal stehenden zylindrischen Rande. Durch die wälzende Bewegung wird das zwischen die umlaufenden Körper und die festen Unterlagen gebrachte Material zerquetscht und zerkleinert. Durch geeignete Schaufelvorrichtungen ist dafür gesorgt, daß das Material möglichst immer vom Rande nach den Richtungen der Wälzbahn der Steine oder Pendel geschafft wird.

In Figur 201 ist ein Kollergang der Firma BRINCK & HÜBNER in Mannheim dargestellt, bei welcher Ausführung zwei Läufersteine vorhanden sind, welche in der oben offenen Schale rotieren. Der Antrieb erfolgt von unten her durch eine stehende Welle, so daß die Schale von allen Seiten leicht zugänglich ist.

Die zu mahlenden Materialien werden entweder von Hand mittels Schaufel direkt in die Schale eingeworfen oder von einem Elevator gehoben oder durch einen zwischen den Läufern auf den Kopf der stehenden Welle aufgeschraubten Trichter eingeführt. Durch ein zweckmäßiges Scharr- und Rechenwerk wird das Material beständig unter die Läufer geschoben und schließlich von einem Abstreicher nach der Ausfallöffnung gebracht. Man kann die Kollergänge kontinuierlich oder periodisch betreiben, ersteres ergibt natürlich eine viel größere Leistungsfähigkeit, macht aber, wenn das Mahlgut zu einer bestimmten Feinheit




Figur 201.

verarbeitet werden soll, unbedingt die Anlage einer Sieberei notwendig. Letztere wird so disponiert, daß das vom Siebe ausgeschiedene, noch zu grobe Material selbsttätig auf den Kollergang zur weiteren Zerkleinerung zurückkehrt.

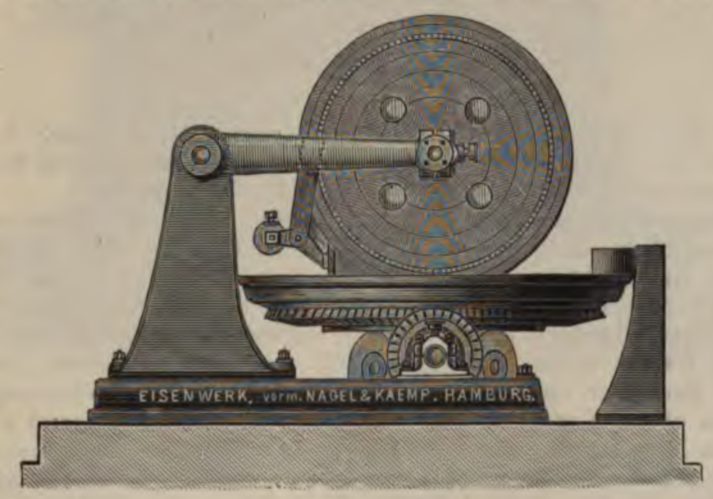
Um bei Verarbeitung teuerer Materialien oder giftiger Stoffe das Stauben zu verhüten, wird über den Kollergangschüsseln häufig eine eiserne Haube angebracht, welche die Maschine dicht abschließt. Sämtliche Kollergänge eignen sich auch zum Naßmahlen.

Die Kollergänge werden mit Läufern von 500—2000 mm Durchmesser ausgeführt und ist die Tourenzahl, die annähernde Leistung und der ungefähre Kraftbedarf derselben aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen.

| Modell-Chiffre N | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Läufer Durchmesser in Millimeter | 500 | 650 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1350 | 1650 | 2000 |
| Läufer Breite in Millimeter | 200 | 200 | 250 | 280 | 300 | 300 | 320 | 400 | 400 | 500 |
| Ungefähres Gewicht der Läufer in Kilo | 250 | 300 | 500 | 700 | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3500 | 5000 |
| Zahl der Umdrehungen pro Minute: | | | | | | | | | | |
| der Läufer | 28 | 25 | 20 | 18 | 16 | 14 | 12 | 12 | 10 | 10 |
| der Riemenscheiben | 100 | 88 | 85 | 85 | 64 | 64 | 60 | 60 | 50 | 60 |
| Annähernde Leistung in 10 Stunden in Kilo je nach Beschaffenheit des zu vermahlenden Materials | 150 bis 400 | 160 bis 500 | 450 bis 1500 | 750 bis 2300 | 1200 bis 3700 | 1800 bis 5500 | 2400 bis 7400 | 3700 bis 11000 | 6000 bis 14000 | 12000 bis 16000 |
| Ungefährer Kraftverbrauch in Pferdekraft je nach Art des Mahlgutes | $^1/_2$ | 1 | $1^1/_2$ | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 10 | 15 |
| Betriebsriemenscheibe: | | | | | | | | | | |
| Durchmesser in Millimeter | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 1000 | 1200 | 1200 | 1500 | 1600 |
| Breite in Millimeter | 80 | 100 | 120 | 140 | 150 | 150 | 150 | 180 | 180 | 250 |
| Raumverbrauch zur Aufstellung in Meter Länge | 1,5 | 1,75 | 2 | 2,7 | 3 | 3,1 | 3,5 | 3,8 | 4 | 4,2 |
| Raumverbrauch zur Aufstellung in Meter Breite | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 2 | 2,1 | 2,2 | 2,5 | 2,8 | 3 |
| Ungefähres Gewicht der kompletten Maschine nach Modell N in Kilo | 1560 | 1780 | 2950 | 3200 | 5200 | 6100 | 8500 | 10000 | 16000 | 23000 |

In Figur 202 ist ein Kollergang mit rotierender Bodenplatte der Firma Eisenwerk (vormals NAGEL & KAEMP) A.-G. in Hamburg abgebildet.

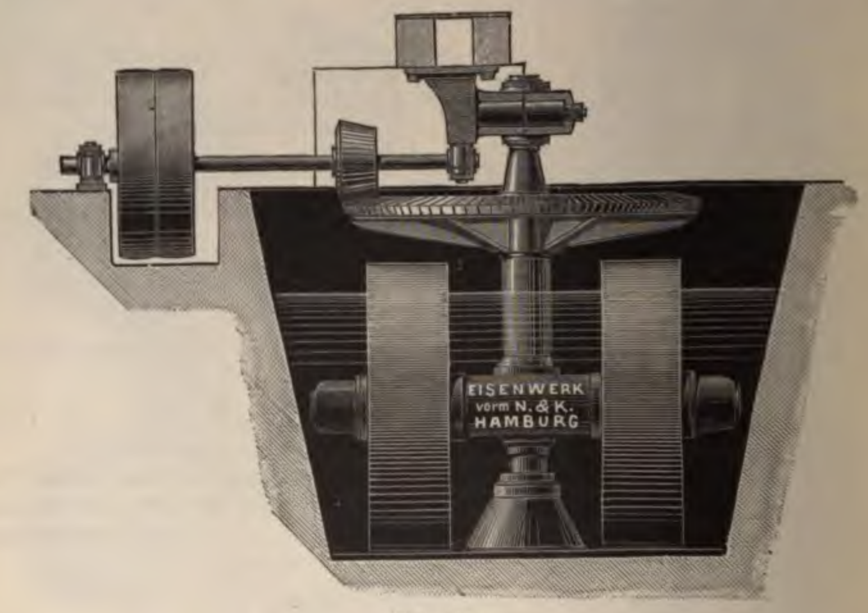
Bei dieser Konstruktion wird die Drehung um die vertikale Achse von der Bodenplatte ausgeführt, während die Steine — jeder für sich — um eine besondere horizontale Achse rotieren und, um eine gemeinschaftliche horizontale




Figur 202.

Achse schwingend, parallel zu sich selbst ausweichen können. Die aus Sektoren zusammengesetzte Mahlbahn, sowie die Mahlringe der Läufer sind aus Hartguß und leicht auswechselbar. Der verzahnte Teller läuft auf Rollen. Die treibende Welle liegt unterhalb des Tellers und ist durch diese Lage schon gegen Staubeinflüsse geschützt.

Häufig sind die Zerkleinerungen unter Wasser vorzunehmen, um die durch etwaige Funkenbildung mögliche Explosionsgefahr der zu zerkleinernden Materialien auszuschließen. In diesem Falle werden Naßkollergänge ausgeführt, wie ein solcher in Figur 203 abgebildet ist, der eine Ausführung der vorgenannten Firma darstellt. Endlich kommt es häufig vor, daß die zu mahlenden Materialien in warmem oder heißem Zustande zerkleinert werden müssen, in welchem Falle Kollergänge mit durch Dampf geheizter Bodenplatte Anwendung finden. Ausführungen dieser Art wurden früher von der Firma Frederiking in Leipzig gemacht, bei welchen in die Bodenplatte eine schmiedeeiserne Dampfspirale ein-



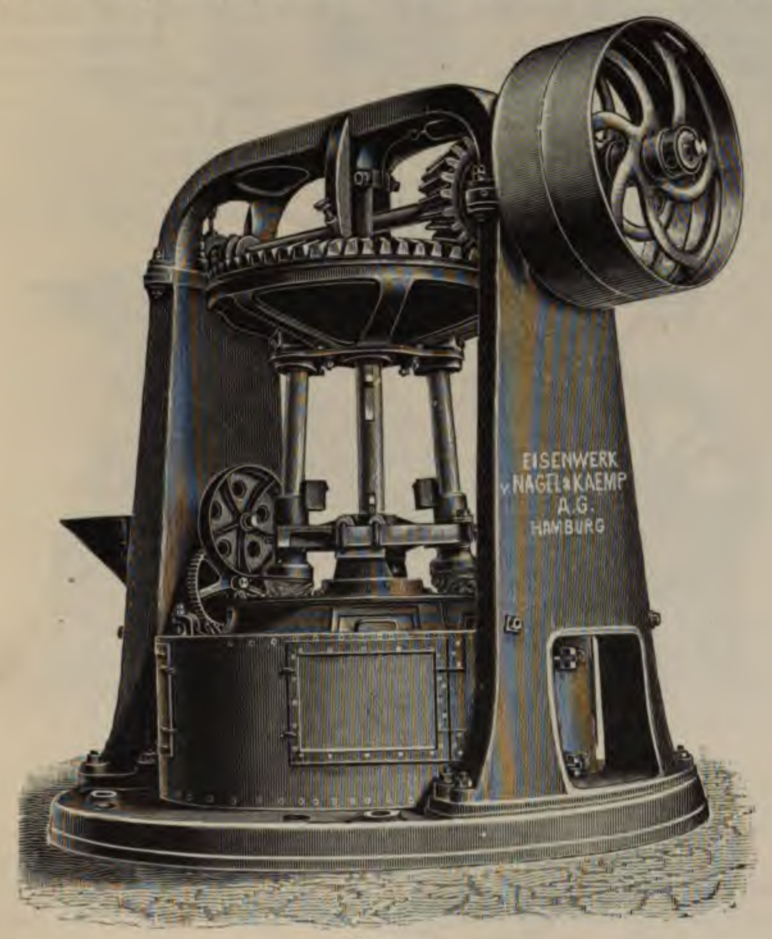

Figur 203.

gegossen war, deren Zu- und Ableitung nach außen geführt wurde. Der Heizdampf trat in die äußeren Schlangen ein, strömte nach der Mitte zu, von wo das Dampf- und Kondensationswassergemisch abgeleitet wurde.

Während bei dem Kollergange, wie bereits erwähnt, das Zerkleinern durch die auf einer horizontalen Ebene umlaufenden Läufersteine erfolgt, geschieht dasselbe bei den gleichfalls hierher gehörigen Pendelmühlen durch pendelartig aufgehängte Läufersteine, welche gegen eine aus Hartguß hergestellte Wand anlaufen. Eine Ausführung dieser Art der vorgenannten Firma Eisenwerk vorm. Nagel & Kaemp ist in den Figuren 204 und 205 abgebildet. Durch ein konisches Räderpaar wird eine mittlere stehende Welle $h$ in Umdrehung versetzt, welche am oberen Ende eine zwei-, drei- oder mehrarmige Traverse $g$ trägt, an welcher in Kugellagern $f$ die Pendelstangen $d$ aufgehangen sind, die an ihrem unteren Ende die kegelförmigen Läufersteine $c$ tragen. Durch die Zentrifugalkraft werden dieselben gegen den festen Rand $b$ des unteren Gehäuses angepreßt, wobei gleichzeitig infolge der Reibung eine rollende Bewegung zwischen den Läufern und der festen Wand stattfindet. Die Einfüllung des Mahlgutes erfolgt durch den Trichter $v$ und eine in dem Einlaufrohre angebrachte Förderschnecke. Über dem Gehäuse ist eine aus dünnem Eisenblech hergestellte Schutzhaube $q$ angebracht, welche mit den Pendeln umläuft und somit ein Entweichen von Staub und einen Verlust von Mahlgut verhindert. Durch unterhalb der

Läufersteine *c* angebrachte Mitnehmer oder Schaufeln *a* wird das Mahlgut fortwährend von der Mitte nach dem äußeren Rande bewegt und zwischen die arbeitenden Flächen gebracht. Das fein zermahlene Gut kann in der Richtung des Pfeiles *p* durch eine Anzahl am Rande angeordneter Ablauföffnungen *t*, welche im Grundriß erkenntlich sind, abgeführt werden. Zwischen dem oberen Rande der Mahlfläche *b* und diesen Ablaufrinnen ist ringsherum ein Sieb angeordnet, durch welches die gröberen, noch nicht genügend zerkleinerten Teilchen zurückgehalten und dem Mahlgange von neuem zugeführt werden.

Eine eigenartige Pendelmühle wurde durch den Amerikaner Griffin eingeführt, deren Eigentümlichkeit darin besteht, daß eine auf der Pendelwelle

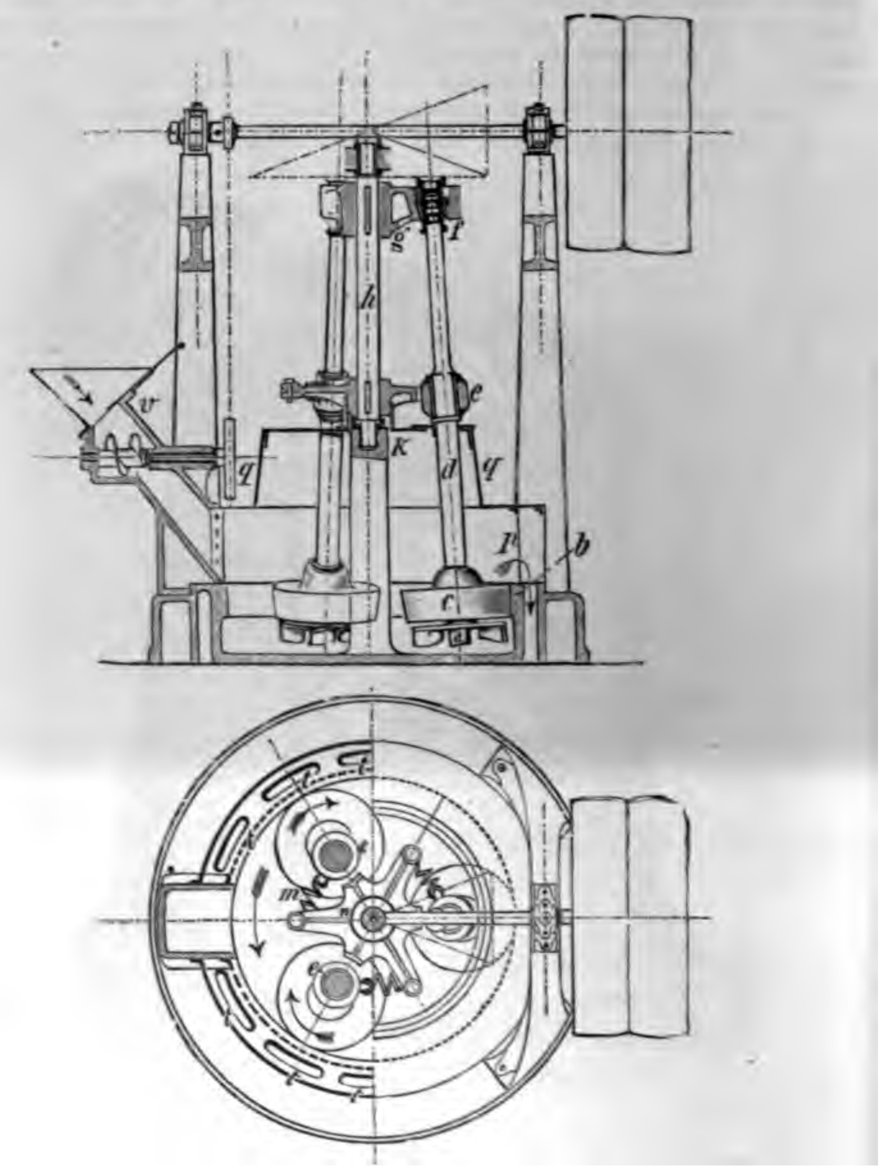



Figur 204.

sitzende Walze gegen den Rand eines Hartgußringes herumläuft. Zur Erklärung der Wirkungsweise kann man sich ein Gewicht an einer Schnur angehängt denken und zwar oberhalb eines liegenden Ringes innerhalb der Achse, so daß das Gewicht am inneren Rande herumlaufen kann. Denkt man sich nun die Schnur gedreht, so wird bei zunehmender Geschwindigkeit das Gewicht aus der senkrechten in die schräge Lage abgelenkt werden und läuft bei wachsender Geschwindigkeit an dem Rande des Ringes herum, daselbst einen Druck ausübend, der von dem Gewicht des Walzenkörpers und seiner Umlaufsgeschwindigkeit abhängig ist. Die Lagerung ist oberhalb am obersten Ende der Pendelwelle

in einem Kurbellager angebracht und ist infolgedessen eine freie Beweglichkeit des Pendels innerhalb des Mörsers möglich.

Bei den gewöhnlichen Ausführungen beträgt der Druck zwischen Mahlkörper und Mörserring etwa 3000 kg. Außerhalb des Mörserringes sind die




Figur 205.

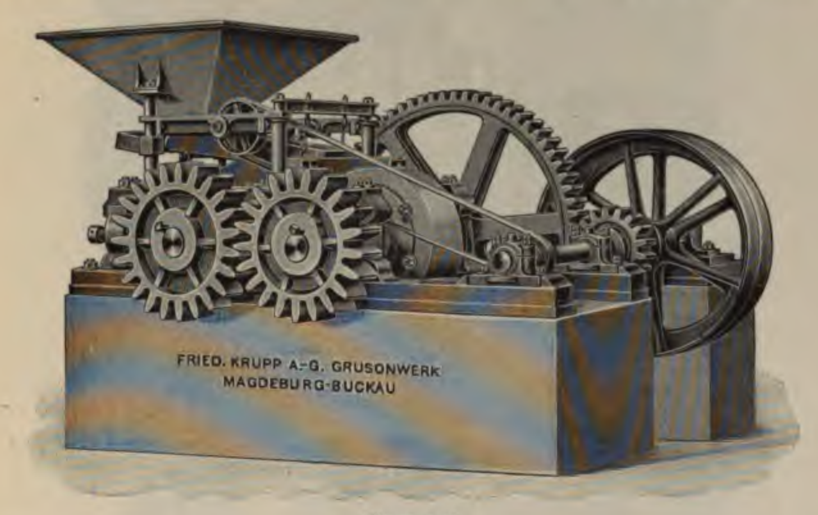
Öffnungen angebracht, durch welche das feine Mahlgut in den Raum unterhalb der Mühle gelangt. Oberhalb des Mörserringes befindet sich ein zylindrischer Siebmantel, der noch mit einem äußeren Blechmantel versehen ist, so daß das durch den Siebmantel gelangende Mahlgut nach unten herabfallen kann. Außerdem befinden sich oberhalb der Walze auf der Pendelwelle vier hohe Flügel, um den fein aufgewirbelten Mehlstaub nach außen zu blasen. Ein großer

Vorzug der freien Aufhängung ist der, daß infolgedessen die Mahlwalze nach allen Seiten hin ausweichen kann. Gegenüber den Gries- und Rohrmühlen bezw. Kugelmühlen hat die Pendelmühle den großen Vorteil, daß eine Zerkleinerung auf etwa 2—3 cm genügt, während bei der Rohr- und Kugelmühle das Gut bereits zu feinem Gries vorgemahlen sein muß, bevor es in die Rohrmühle eingeführt werden kann. Im Gegensatz zur letzteren, welche das Mahlgut zerreibt und zerschlägt,[1] wird dasselbe in der Pendelmühle zerschlagen und durch die außerordentlich starke Fliehkraft zerdrückt, also fein gemahlen.[2]

### 3. Zwei rotierende Flächen mit gleicher Geschwindigkeit.

Hierher gehören alle mit glatten oder geriffelten Walzen versehenen Zerkleinerungsmaschinen. Eine Ausführungsform einer solchen einfachen Walzenmühle mit glatten Walzen der Firma Friedr. Krupp Grusonwerk in Magdeburg-Buckau, ist in Figur 206 dargestellt. Dieselbe dient zum Zerkleinern von härterem Gestein, Erzen, Schlacken usw.

Diesen Walzenmühlen wird das Mahlgut je nach dem Durchmesser der Walzen in Stücken bis zu Faustgröße aufgegeben. Die Feinheit, die bei einmaligem Durchgange erzielt werden kann, entspricht einem griesigen Schrot mit




Figur 206.

Körnern von Erbsen- bis Haselnußgröße, je nach den Eigenschaften des zu vermahlenden Stoffes und der Größe der aufgegebenen Stücke.

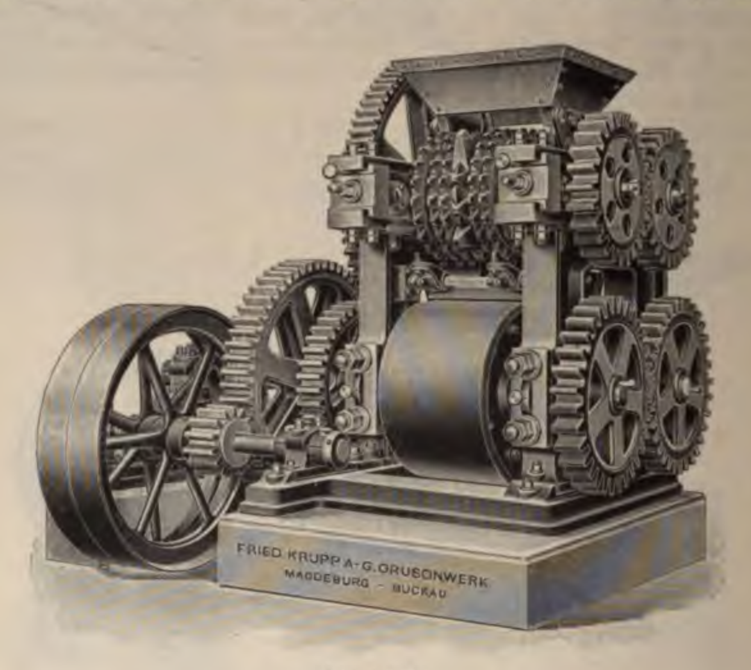
Die eine Walze läuft in festen, die andere in verstellbaren Lagern. Zur Regelung des Walzenabstands sind Schrauben-Stellvorrichtungen angebracht, die mit Federbuffern versehen sind, um die Wirkung etwa auftretender Stöße abzuschwächen.

Bei den sogenannten doppelten Walzenmühlen, welche hauptsächlich Verwendung finden, wenn ein höherer Feinheitsgrad erreicht werden soll, der mit einfachen Walzenmühlen nicht zu erreichen ist, liegen zwei Walzenpaare in festen, die anderen in verschiebbaren Lagern und wird die Einstellung der losen Walzen durch Schrauben bewirkt, die mit Federbuffern ausgerüstet sind, wodurch ein Ausweichen der Walze möglich ist für den Fall, daß etwa harte Fremdkörper, z. B. Eisenteile, zu große Steine u. dergl., versehentlich in die

[1] Z. d. Ing. 1904. p. 437. — [2] Näheres siehe Z. d. Ing. 1904. p. 1541.

Mühle geraten sollten. Das Mahlgut wird durch ein verstellbares Schüttelwerk mit Aufgabetrichter zugeführt. Handelt es sich jedoch darum, mittelharte Stoffe, wie z. B. Kalksteine, Mergel, Rohkreide, Salze, Braunkohle, Steinkohle von Faustgröße bis etwa zur Nußgröße zu zerkleinern, oder auch Knochen auf grobkörniges Schrot auf etwa Walnußgröße zu zerkleinern, wie es zur leichten und möglichst vollkommnen Entfettung und Entleimung der Knochen erforderlich ist, so finden einfache und doppelte Walzenmühlen mit gezahnten Walzen statt, wie eine solche Ausführung in Figur 207 der Firma FRIED. KRUPP, Grusonwerk Magdeburg-Buckau, abgebildet ist.

Diese Mühlen werden entweder mit zwei übereinanderliegenden gezahnten Walzenpaaren oder mit einem obern gezahnten und einem untern glatten bezw.




Figur 207.

gerieften Walzenpaar geliefert. Sie nehmen je nach den Abmessungen der Walzen und der Spaltweite Stücke bis zu 400 mm Größe auf und zerkleinern sie bis auf Walnußgröße, vermischt mit feinerem Korn.

Die eine Walze eines jeden Paares läuft in festen, die andere in verschiebbaren Lagern. Die Einstellung der losen Walzen wird durch Schrauben bewirkt, die mit Federpuffern versehen sind, um der Walze ein Ausweichen zu gestatten, wenn harte Fremdkörper (Eisenteile u. dergl.) in die Mühle geraten.

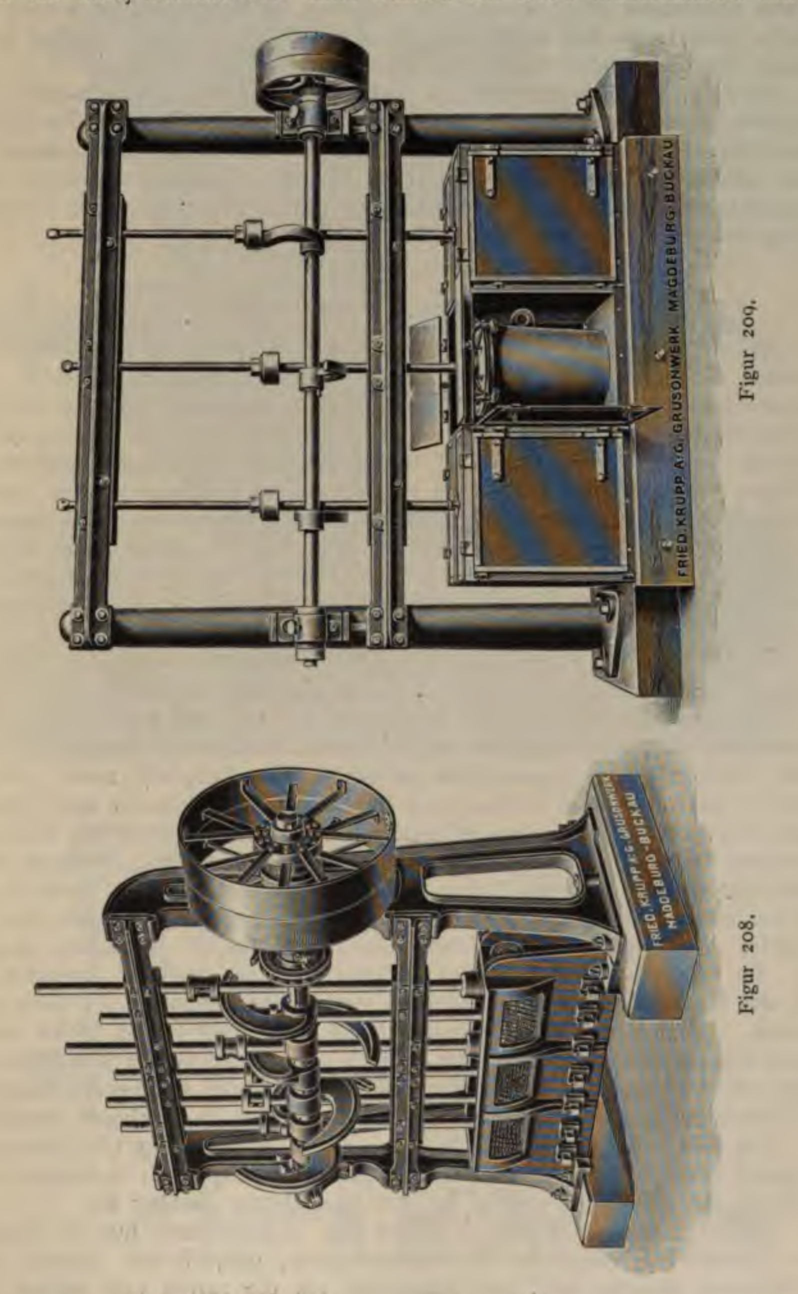
Die gezahnten Walzen bestehen aus aneinandergereihten Stahl- oder Hartgußscheiben, die Mäntel der glatten Walzen aus auf gußeisernen Kern gezogenen Coquillenhartguß-Ringen. Die Scheiben und Ringe lassen sich leicht auswechseln. Die gußeisernen Seitenständer werden je nach Erfordernis für Anbringung auf eisernen Trägern oder auf gemauertem Fundament ausgebildet.

Der Antrieb erfolgt durch ein mit fester und loser Riemenscheibe versehenes Rädervorgelege, die Zuführung des Mahlgutes durch einen eisernen Aufgabetrichter.

## B. Bloße Schlag- und Stoßwirkung.

### 1. Eine feste und eine bewegte Fläche.

Hierher gehören alle Poch- und Stampfwerke, d. h. solche Maschinen, bei welchen ein oder mehrere von einer bestimmten Höhe niederfallende schwere




Figur 209.

Figur 208.

Stempel durch Aufschlagen auf eine meist aus Hartguß hergestellte feste Fläche in einem Zerkleinerungsbehälter, dem Pochtrog, das Zerschlagen und Zerkleinern der Materialien bewirken. Dieselben finden Anwendung zum Schroten gedämpfter

und roher Knochen, zum Zerkleinern von Drogen, Chemikalien und andern Stoffen und werden sowohl mit offenen, als auch geschlossenen Trögen ausgeführt. Eine Ausführung der ersteren Art ist in Figur 208 abgebildet. Die sechs Stempel werden durch mehrere, auf einer horizontalen Daumenwelle befestigte Hebedaumen, welche gegen den Hebekopf an den Stempelstangen anstoßen, gehoben und aus bestimmter Höhe niederfallen gelassen. Die Hebeldaumen sind gegeneinander gesetzt, so daß immer ein Stempel sich in der Fallbewegung befindet, während der benachbarte Stempel in Ruhe ist.

Muß z. B. zum Zerstampfen giftiger Stoffe besonders Bedacht darauf genommen werden, den Austritt von Staub zu verhindern, so sind Pochwerke in Anwendung, bei welchen die Zerkleinerung der Stoffe in geschlossenen Pechtöpfen erfolgt, die in eiserne, mit Türen versehene Kästen eingesetzt werden. Die Ausführung eines solchen Pechwerkes der Firma FRIEDR. KRUPP, Grusonwerk in Magdeburg-Buckau, zeigt Figur 209.

## 2. Mehrere bewegte Organe.

Durch das Zusammenwirken mehrerer Organe erfolgt ein Zerschlagen und Zerstoßen der zu zerkleinernden Materialien. Die Eigentümlichkeit einer solchen Maschine besteht darin, daß im Innern eines geschlossenen Gehäuses mit großer Geschwindigkeit umlaufende Schläger einerseits dem Mahlgut eine große Umlaufsgeschwindigkeit erteilen, so daß dasselbe mit großer Geschwindigkeit gegen die festen Wände oder gegen feste Stäbe anfliegt, andererseits aber auch das von den Gehäusewänden zurückgeworfene Material von neuem der Schlagwirkung der rasch umlaufenden Teile ausgesetzt wird. Hierher gehören alle Schleudermühlen, Schlagkreuzmühlen und Schlagstiftmühlen, welche auch unter dem Namen Desintegratoren oder Dismembratoren oder Desaggregatoren bekannt sind.

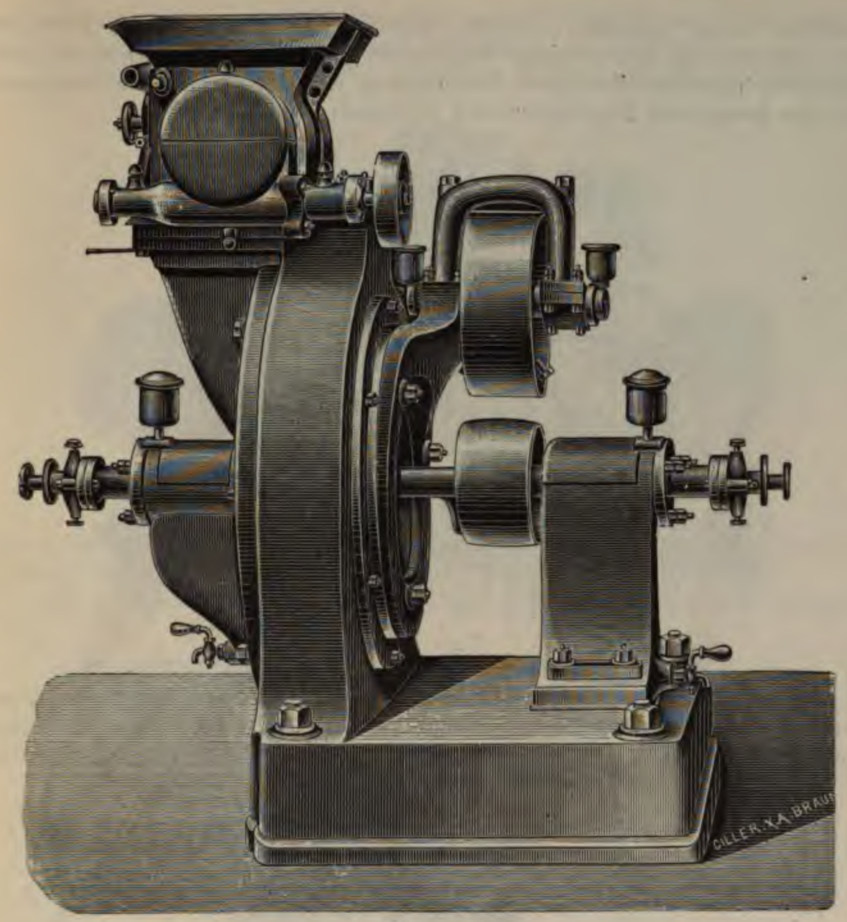
In den Figuren 210 und 211 ist ein solcher Dismembrator der Firma Eisenwerk (vorm. NAGEL & KAEMP) A.-G. in Hamburg abgebildet.

Der Dismembrator ist eine Schlagstiftmaschine, bei welcher zum Unterschiede von dem ursprünglichen CARRschen Desintegrator nur eine Scheibe rotiert, während die Gegenscheibe feststeht. Der doppelt rasch rotierende Kreisel *A* sitzt auf einer horizontalen Drehachse *B*, welche in zwei besonders langen Kugelpfannen *C* bestens gelagert ist. Die in konzentrischen Kreisen angeordneten Stifte des Kreisels *A* bewegen sich zwischen den, abermals in konzentrischen Kreisen verteilten Stiften der festen Gegenscheibe *D*. Beide Scheiben sind von einem allseitig geschlossenen Gehäuse umgeben, in welches das Mahlgut unter Abschluß der Luft durch den Aufschütter *F* regelmäßig eingeführt wird. Im Gehäuse selbst wird das Mahlgut zunächst von der innersten Reihe Stifte des Kreisels erfaßt und tangential weiter geschleudert, prallt dann an der innersten Stiftreihe der festen Gegenscheibe ab, erhält neue Stöße von der zweiten Stiftreihe des Kreisels und muß in dieser Weise die sämtlichen Stiftreihen des Kreisels *A* und der festen Scheibe *D* unter ständiger Schlagwirkung der Kreiselstifte passieren, bis es bei dem Auslauf *G* das Gehäuse verläßt.

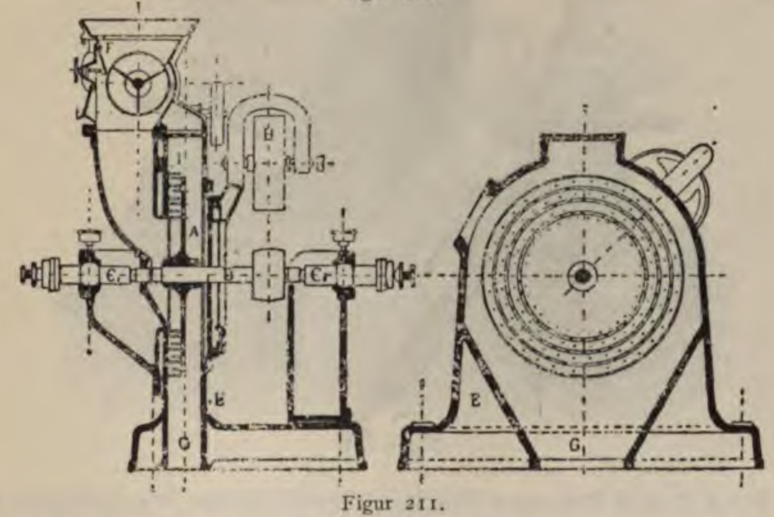
Um den Antriebriemen nie stärker, als unbedingt nötig ist, anzuspannen, um ferner denselben im Betriebe selbst jederzeit nachspannen zu können, ist die Druckrolle *H* angebracht, welche um die Kreiselachse drehbar ist.

Seiner ganzen Bauart nach gehört der Dismembrator nur in Ausnahmefällen zu den Maschinen der Hartzerkleinerung, nämlich nur insofern das zu verarbeitende Material nicht hart genug ist, um die zarten und teuren Schlagstifte rasch aufzuzehren.

Für Materialien von der Härte beispielsweise des Steinsalzes, der Kalisalze, des Gipses usw. ist der Dismembrator eine besonders geeignete, vielleicht



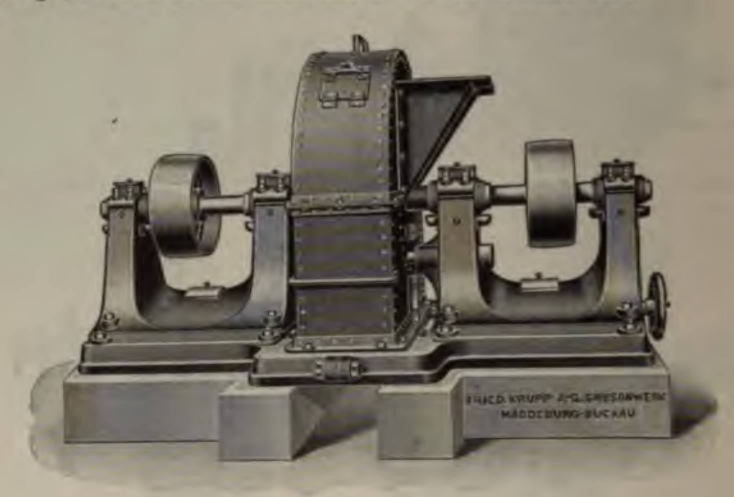
Figur 210.



Figur 211.

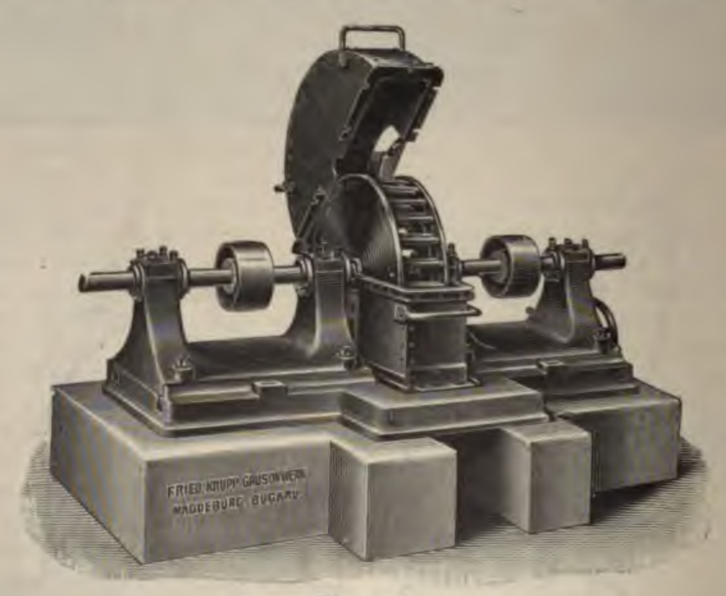
unübertroffen dastehende Zerkleinerungsmaschine, die bei geringer Abnutzung der arbeitenden Teile dem Fabrikanten ein äußerst bequemes Werkzeug bietet, das außer

genügender Ölung eigentlich keinerlei Wartung, Nachstellung oder Nacharbeit bedarf, vielmehr die hervorragende Eigenschaft hat, daß bei gegebenem Scheibendurchmesser ausschließlich durch Veränderung der minutlichen Umdrehungszahl genau die gewünschte Mahlfeinheit mit Sicherheit erreicht wird.




Figur 212.

In den Figuren 212, 213 und 214 ist eine Schleudermühle der Firma Friedr. Krupp, Grusonwerk in Magdeburg-Buckau, abgebildet, welche zur Zerkleinerung von mittelharten und weniger harten Stoffen, wie Salz, Schiefer, Zellulose,

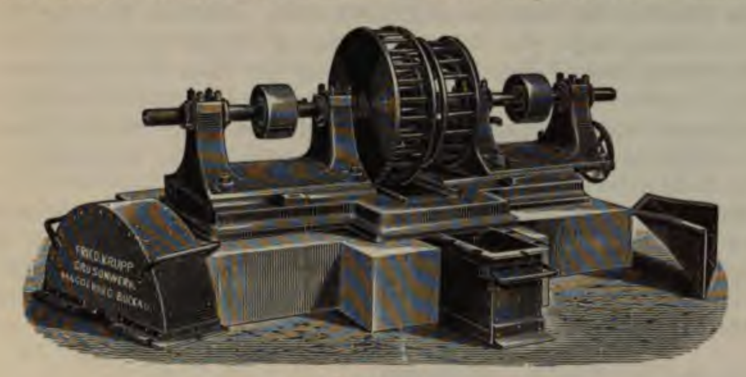



Figur 213.

Kohle, Borax, Kreide, Formsand, Ton, Torf, Ölkuchen, Kopra, Superphosphat u. a. m. dient. Diese Schleudermühlen finden namentlich in den Fällen vorteilhafte Verwendung, wo es darauf ankommt, bei verhältnismäßig hoher Leistung ein mehr griesiges Mahlerzeugnis zu erzielen. Die Leistung der Mühlen und die Feinheit

des Mahlerzeugnisses hängen außer von der Mahlfähigkeit und Größe der aufgegebenen Stücke von der Bauart und Umlaufszeit der Körbe ab.

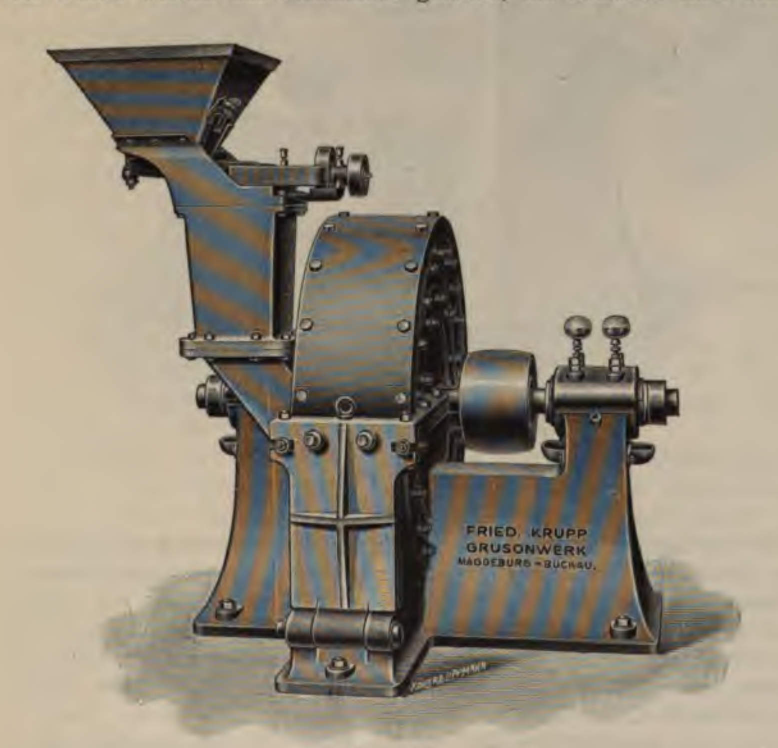
Die Mühlen bestehen aus zwei sogenannten Körben, die von einem schmiede-




Figur 214.

eisernen Gehäuse umschlossen sind und jeder auf einer eigenen Welle durch eine besondere Riemenscheibe im entgegengesetzten Sinne angetrieben wird.

Die Körbe werden aus Stahlstäben gebildet, die zwischen einer schmiede-



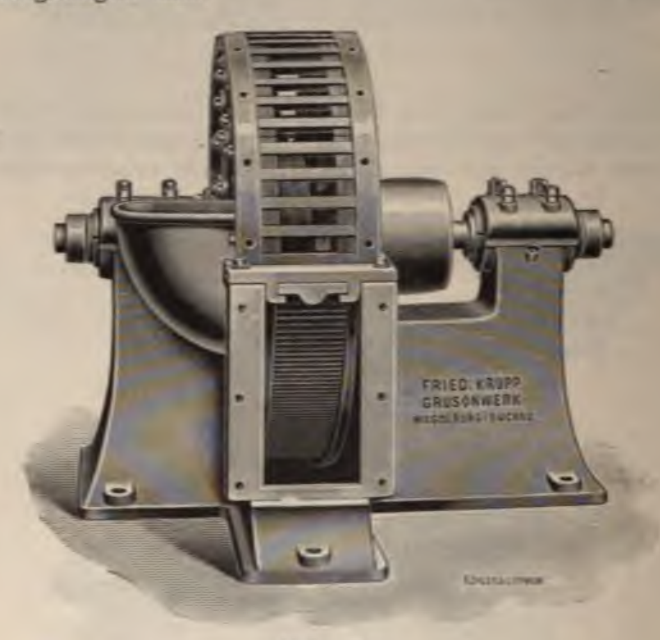

Figur 215.

eisernen Scheibe und schmiedeeisernen Ringen zu mehreren konzentrischen Trommeln vereinigt sind. Die Körbe greifen derart ineinander, daß sich die Trommeln des einen in den ringförmigen Zwischenräumen der Trommeln des andern drehen.

Die Welle des einen Korbes ruht in einem festen, die des andern Korbes in einem verschiebbaren Lagerbock. Die Lager sind mit Rücksicht auf die hohe Umlaufszahl der Wellen für selbsttätige Schmierung eingerichtet.

Das Gehäuse ist mit einem Einlauftrichter versehen und aus mehreren Teilen zusammengesetzt, die sich zur Reinigung der Körbe leicht aufklappen bezw. abnehmen lassen. Das Mahlgut gelangt aus dem Trichter zwischen die Stäbe der Trommeln und ist infolge der großen Umlaufsgeschwindigkeit und der entgegengesetzten Drehungsrichtung der Körbe einer großen Anzahl von Schlägen ausgesetzt, wodurch die Vermahlung bewirkt und gegebenenfalls auch ein feines Mehl erzielt wird.

Figur 212 stellt eine betriebsfertige Schleudermühle mit geschlossenem Gehäuse dar, Figur 213 eine solche mit ineinandergeschobenen Körben und aufgeklapptem Gehäusedeckel. Figur 214 veranschaulicht eine Mühle, bei der das Mahlgehäuse abgenommen und die Körbe behufs Reinigung auseinandergezogen sind.




Figur 216.

In den Figuren 215 und 216 ist eine Schlagkreuzmühle der Firma FRIEDR. KRUPP, Grusonwerk in Magdeburg-Buckau, in Ansicht mit geschlossenem und abgenommenem Gehäuse dargestellt. Diese Mühlen dienen zur Zerkleinerung von zähen, nicht zu harten Stoffen, wie Asphalt, Gips, Düngerkalk, Holzabfällen, Kork, rohen und gedämpften Knochen, getrocknetem Fleisch, Ölkuchen (insbesondere Sonnenblumen und Baumwollsaatkuchen), Maiskolben, Rinde, Salz, Sulfat, Kohle, Ton, Kaolin u. a. m.

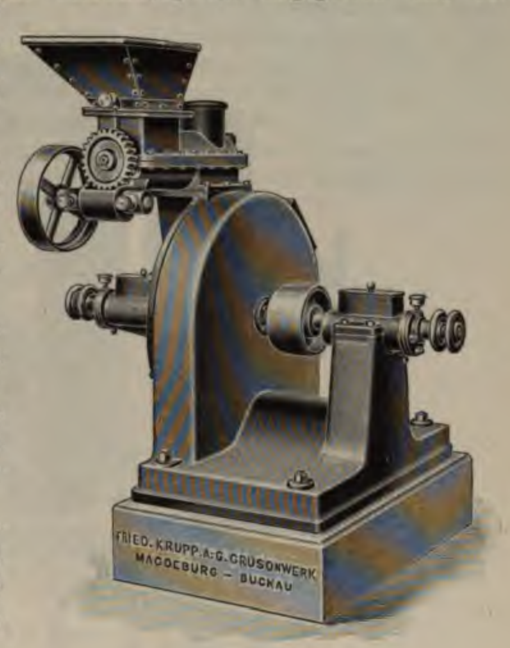
Die Schlagkreuzmühlen sind infolge ihrer einfachen kräftigen Bauart und wegen der hohen Leistung, die sie bei mäßigem Kraftbedarf ergeben, vorzüglich geeignet, nicht zu harte Stoffe auf die Feinheit von mehlreichem Grieß zu vermahlen. Das Mahlgut kann den Mühlen je nach deren Größe in Stücken von Ei- bis zu doppelter Faustgröße aufgegeben werden.

Die Mühlen bestehen im wesentlichen aus einem Maschinengestell mit senkrechtem Mahlgehäuse und einem darin mit großer Geschwindigkeit um-

laufenden Schlagkreuze. Die Wellenlager sind für selbsttätige Schmierung eingerichtet.

Das Mahlgehäuse wird aus zwei Stirnwänden, einer halbzylindrischen, schmiedeeisernen Haube und einem zweiteiligen halbzylindrischen oder vierteiligen ganzzylindrischem Roste gebildet.

Die Stirnwände sind an das Maschinengestell angegossen und auf ihren Innenflächen mit gerippten, auf Coquille gegossenen Hartgußplatten derart bekleidet, daß sie ringförmige seitliche Begrenzungen der Mahlbahn darstellen.




Figur 217.

Jeder Rostteil ist aus einem gebogenem Rahmen und einer größeren Anzahl Stahlroststäbe zusammengesetzt. Die Spaltweite des Rostes läßt sich nach Bedarf verändern.

Das Schlagkreuz besteht aus einer zweiteiligen Stahlgußnabe mit vier bis sechs nachstellbaren Stahlarmen, Schlägern, und ist auf eine wagerechte Welle aufgekeilt, die von der Riemenscheibe unmittelbar angetrieben wird.

Die dem Verschleiße unterworfenen Teile, Arme, Nabe und Welle des Schlagkreuzes, Rost und innere Bekleidung des Mahlgehäuses, lassen sich leicht auswechseln.

Das Mahlgut wird durch den an der einen Stirnwand befestigten Trichter zugeführt, darauf von den Schlägern erfaßt, gegen die Mahlbahn geschleudert und zertrümmert.

Die Feinheit des Erzeugnisses hängt außer von der Spaltweite des Rostes auch von der physikalischen Beschaffenheit des Mahlgutes ab; die Korngröße fällt demgemäß jeweils verschieden aus, und zwar um ein geringes oder auch erheblich feiner, als die Spaltweite des Rostes beträgt.

In den Figuren 217 und 218 ist eine Schlagstiftmaschine, Dismembrator, der vorgenannten Firma FRIEDR. KRUPP, Grusonwerk in Magdeburg-Buckau, abgebildet. Die zweite Figur zeigt den festen Deckel herausgenommen. Diese Maschine dient zum Zermahlen von Salz, Zucker, Kreide, Farben, Blutlaugensalz, Kainit, Karnallit, sowie ähnlichen mittelharten und weichen Stoffen.

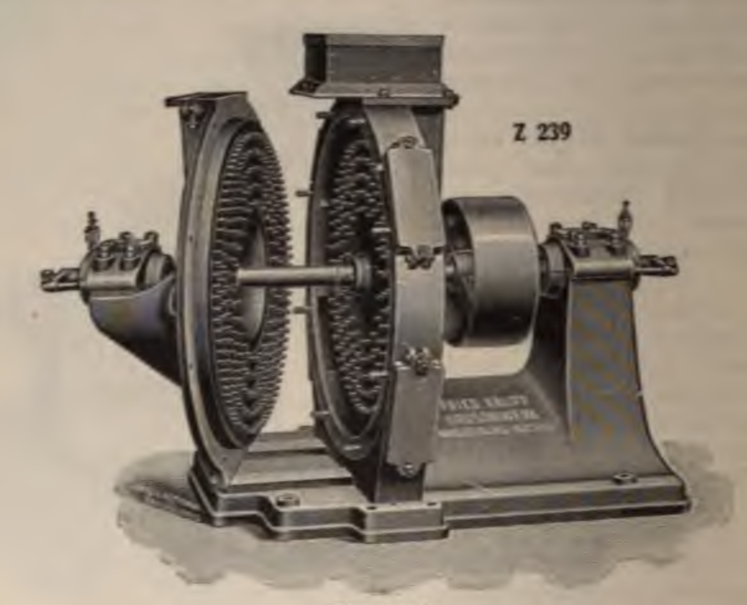
Sie finden vorteilhaft Verwendung, wenn es sich darum handelt, ein möglichst feines Mahlerzeugnis unter geringer Grießbildung herzustellen.

Sie werden als einfache und doppelte Mühlen gebaut und bestehen im wesentlichen aus einem gußeisernen Mahlgehäuse und einer darin mit großer Geschwindigkeit umlaufenden senkrechten Mahlscheibe. Die Mahlscheibenwelle ruht in zwei Lagern des Mahlgehäuses und wird unmittelbar durch Riemenscheiben angetrieben; die Lager sind in Rücksicht auf die hohe Umlaufszahl der Welle für selbsttätige Schmierung eingerichtet.

Bei den einfachen Mühlen sind die vordere, als Deckel dienende Gehäusewand und eine Seite der Mahlscheibe, bei den doppelten Mühlen beide Innenseiten des Mahlgehäuses und beide Seiten der Mahlscheibe mit mehreren konzentrischen Reihen sogenannter Schlagstifte versehen, derart, daß

die Stiftreihen der Mahlscheibe in die ringförmigen Zwischenräume der Stiftreihen des Mahlgehäuses eingreifen.

Das Mahlgut gelangt an einer oder an beiden Seiten des Gehäuses in die Mühle und wird beim Durchgange durch die Stiftreihen zerkleinert. Der Feinheitsgrad des Mahlerzeugnisses und die Leistung der Mühlen sind von der Umlaufszahl der Mahlscheibe abhängig.




Figur 218.

Doppel-Dismembratoren sind Maschinen, bei welchen der Kreisel auf beiden Seiten gestiftet ist; den beiden bestifteten Seiten entsprechen hierbei zwei feste, ebenfalls bestiftete Gegenscheiben, zwei getrennte Aufschütter und zwei getrennte Ausläufe. Beim Doppel-Dismembrator wird entweder auf beiden Seiten dasselbe Material aufgeschüttet oder rechts und links mit verschiedenen Materialien gearbeitet. In letzterem Falle ist zu beachten, daß eine sorgsame Abdichtung des Kreisels gegen die Scheidewand im Gehäuse nur unvollkommen möglich ist, weshalb rechts und links nur ziemlich gleichartiges Material zur Vermahlung kommen sollte.

## C. Kombinierte Wirkung.

### 1. Druckwirkung und Reibung.

a) Glatte und Riffelwalzen mit Differentialbewegung (verschiedenen Geschwindigkeiten).

Dadurch, daß die eine von zwei gegeneinander bewegten Walzen eine größere Umfangsgeschwindigkeit erhält als die andere, wird nicht nur ein Mitreißen der zu zerkleinernden Stücke, sondern auch ein Zermahlen derselben durch die raschere Bewegung der einen Walze gegenüber der andern bewirkt.

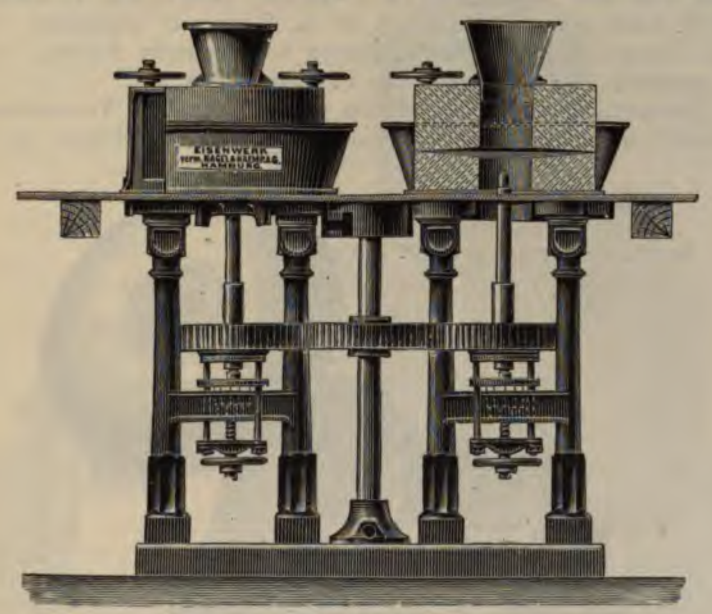
b) Mahlgänge.

Dieselben sind unersetzlich, wo es sich um das Zermahlen besonders harter Körper, z. B. von gebranntem Zement zu einem möglichst feinen Mehl handelt. Denn allen Bestrebungen zum Trotz, welche gemacht worden sind,

um wie in den Getreidemühlen so auch bei der Hartzerkleinerung die Mahlgänge ganz zu verdrängen, ist dieses Ziel, wenigstens da, wo besonders harte Körper (wie z. B. Porzellan, Ton) zu möglichst feinem Mehl vermahlen werden sollen, bisher nicht in solchem Umfange geglückt, daß man jetzt schon von einem allgemeinen Ersatz der Mahlgänge durch wirklich bessere Maschinen sprechen könnte.

Unterläufige Mahlgänge nennt man solche, bei welchen der untere Stein rotiert, während der obere in der Bütte oder sonstwie aufgehängt ist, dagegen sind oberläufige Mahlgänge solche, bei denen der obere Stein durch die Steinspindel, auf der er ruht, gedreht wird, während der untere als Bodenstein auf dem Steinboden oder sonstwie gelagert ist.

Ganz im allgemeinen verdienen die Unterläufer den Vorzug überall da, wo es sich um die Vermahlung nicht zu harter, vielmehr möglichst weicher



Figur 219.

Körper und nicht um die Erzielung allzuweit getriebener Mehlfeinheit handelt. Für Naßvermahlung, d. h. für Vermahlung unter starkem Zusatz von Wasser, sind die Unterläufer den Oberläufern weit überlegen, während letztere noch heute überall dort nahezu unentbehrlich sind, wo besonders harte Körper zu besonders feinem Mehl verarbeitet werden sollen.

Mahlgänge werden neuerdings vorwiegend und fast ausnahmslos mit kräftigen eisernen Stegsäulen und eisernen Steinschalen gebaut.

Der Antrieb der Mahlgänge erfolgt da, wo die Steine durch die Menge der stündlichen Vermahlung und durch besondere Feinheit des verlangten Mehles stark beansprucht sind, am besten durch eiserne Stirnradgetriebe. Die Gänge stehen entweder in Reihen und werden von konischen Rädern resp. Riemen angetrieben, oder in Gruppen, welche von Stirnrädern angetrieben werden.

Die Ausführung eines doppelten Naßmahlganges in Ansicht und Querschnitt der mehrfach genannten Firma Eisenwerk (vorm. NAGEL & KÄMP) Aktien-Gesellschaft in Hamburg ist aus Figur 219 zu ersehen. Für die Vorbearbeitung des in die Mahlgänge aufzugebenden Mahlgutes empfiehlt es sich, die zu vermahlenden Stoffe zunächst auf Walzenmühlen, Schraubenmühlen, Koller-

gängen oder Kugelmühlen einer Vorzerkleinerung zu unterwerfen, so daß das Mahlgut höchstens in Haselnußgröße auf den Mahlgang gelangt.

Die Einstellung der Steine erfolgt entweder mittels Schnecke und Schneckenrad oder durch Hebelübertragung mit Schraubenspindel und Handrad, die Aufgabe des Mahlgutes durch zweckmäßig angeordnete Rüttelschuhe. Wird Ventilation gewünscht, so werden die Mahlgänge mit Schleifringen, Lederschlauch und Ventilationsstutzen versehen.

## 2. Schlagwirkung und Reibung.

Hierher gehören vor allen Dingen die außerordentlich wichtigen Kugelmühlen, welche in den verschiedenartigsten Ausführungen gebaut werden. Als einfachste Form sind die Kugelmühlen mit schrägliegender Mahltrommel und periodischer Ein- und Austragung zu erwähnen. Eine solche Ausführung der Firma H. F. Stollberg in Offenbach ist in Figur 220 abgebildet. Dieselbe dient zum Pulverisieren von Anilin, Indigo und anderen Farben, sowie von weichen, spezifisch leichten, chemischen Produkten aller Art.

Die Kugelmühlen dieser Konstruktion werden überall da Verwendung finden, wo es darauf ankommt, unter Vermeidung von starken Schlägen ein Material




Figur 220.

zu unfühlbarem Pulver zu vermahlen. Sie sind zum Trocken- und zum Naßmahlen verwendbar und finden für diesen Zweck besonders in Anilin-Farbenfabriken und bei der sonstigen chemischen Industrie Verwendung.

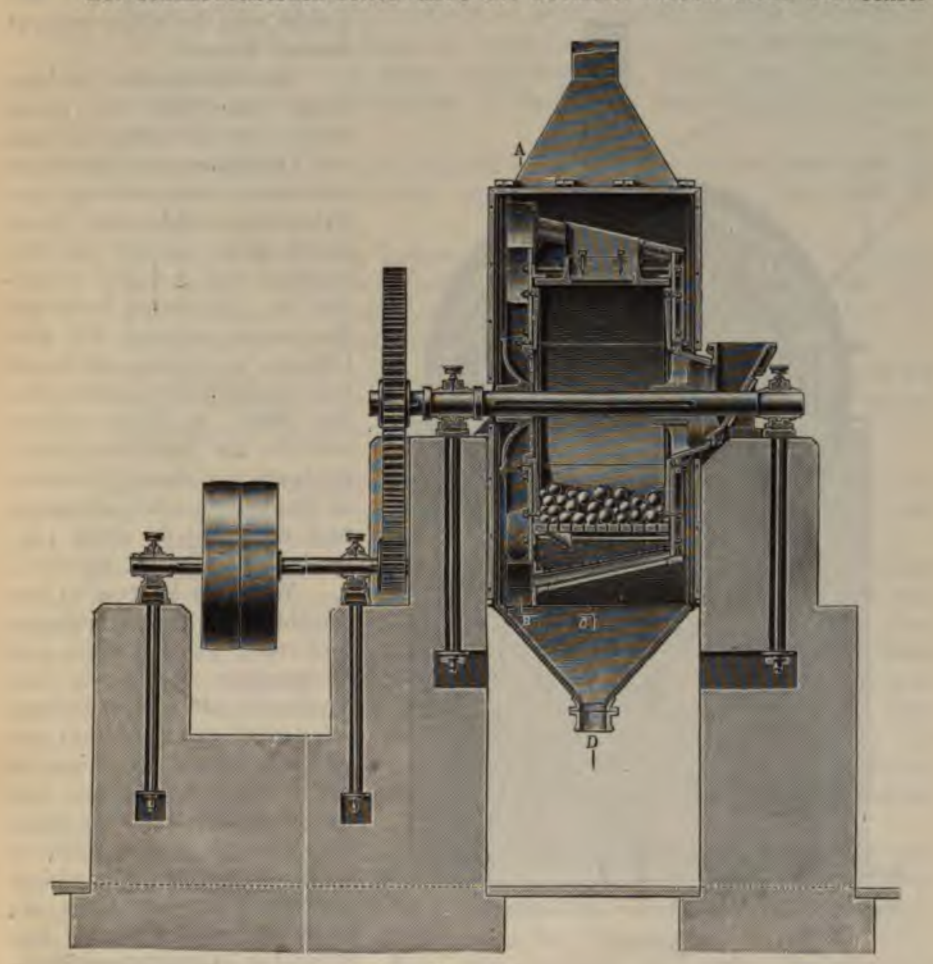
Die Zerkleinerung wird durch eine Anzahl von Kugeln, die im Innern der Trommel mit dieser rotieren, bewirkt. Anzahl und Material derselben richten sich nach den Eigenschaften der zu mahlenden Stoffe.

Eine besondere Abart der Kugelmühlen mit periodischer Eintragung des Mahlgutes sind die Kugelkippmühlen, wie solche ebenfalls von der oben genannten Firma Stollberg ausgeführt werden. Dieselben bestehen aus einer zweiteiligen Porzellantrommel, welche in einem Bügel gefaßt ist und mit diesem auf einer horizontal gelagerten Welle rotiert. Eine der Trommelhälften ist in fester Verbindung mit dem Bügel, die andere ist zwecks Füllung bezw. Entleerung der Trommel abnehmbar eingerichtet und wird mittels Spindel und Hand-

rad auf diese staubdicht aufgedrückt. Die Lagerböcke sind entweder für Wandbefestigung oder für Fußbodenbefestigung eingerichtet.

Weit wichtiger als die vorgenannten Kugelmühlen sind diejenigen mit stetiger Ein- und Austragung. Eine Ausführung derselben der Firma GEBRÜDER SACHSENBERG in Roslau (Anhalt) ist in den Figuren 221 und 222 im vertikalen Querschnitt und Längsschnitt dargestellt, wie sie jetzt für Thomasschlacke und andere in großen Mengen zu vermahlende Materialien angewendet wird.

Die schmiedeeisernen Seitenwände der Trommel werden durch auswechsel-




Figur 221.

bare Stahlplatten vor Abnutzung geschützt, während der Trommelmantel, auf welchem die Stahlkugeln laufen, aus 50 mm starken Stahlplatten hergestellt wird. In demselben befinden sich eine große Anzahl Löcher, die, nach außen konisch erweitert, das zerkleinerte Mahlgut auf die den äußeren Umfang der Mühle bildende Sieben durchfallen lassen. Das genügend feine Material fällt durch die Siebe in den von dem Blechgehäuse gebildeten Trichter unter der Mühle und kann hier direkt in einem angebundenen Sacke aufgefangen werden. Das noch nicht genügend feine Material, welches die Siebe nicht durchlassen, gleitet auf der schrägen Siebfläche nach der einen Seitenwand der Mühle, wird dort durch geeignete Kanäle aufgefangen und durch die Umdrehung der Mühle selbsttätig

n die Trommel zurückbefördert, um einer weiteren Zerkleinerung durch die Kugeln ausgesetzt zu werden.

Um in das Innere der Trommel gelangen zu können, ist in einer der Mantelplatten ein Mannloch angebracht, durch welches etwaige metallische Rückstände, wie sie z. B. bei Thomasschlacke vorkommen, entfernt oder auch neue Kugeln eingebracht werden können. Indessen kann das Mannloch auch mit einem besonderen Entleerungsstutzen versehen sein, durch welchen diese zurückbleibenden Metallteile durch Umdrehung der Mühle entfernt werden können.

W. WEISE X.A. BRAUNSCHWEIG

Figur 222.

Ein staubdichtes Blechgehäuse umschließt die ganze Mühle, so daß dadurch einmal ein Verstäuben des Materiales vermieden und zweitens der Arbeitsraum nicht mit Staub erfüllt wird, der für die Gesundheit der Arbeiter schädlich ist. Im oberen Teile der Blechhaube befindet sich eine Öffnung, an welcher ein Kanal angeschlossen werden kann, der den Staub ins Freie abführt oder der das Innere des Blechgehäuses mit einem Exhaustor in Verbindung setzt, um eventuell den Staub in einem passenden Raume zu sammeln.

Wird das Material so fein gemahlen, wie Thomasschlacke, so werden die Feinsiebe aus Messingdraht hergestellt und darüber noch besondere gröbere Schutzsiebe aus Stahldraht angebracht, welche die Feinsiebe vor Überlastung schützen. Soll das Material nur bis zu mehr oder weniger feinen Körnern vermahlen werden, so sind besondere Schutzsiebe nicht erforderlich, weil dann zu den Feinsieben selbst stärkerer Stahldraht genommen werden kann.

Die Abnutzung ist bei den meisten zu zerkleinernden Materialien keine deutende. Um aber auch für sehr hartes und scharfes Mahlgut die Kugelmühle zweckmäßig zu machen, werden die sich abnutzenden Teile aus einem sonders festen Stahl hergestellt und so angebracht, daß sie sich leicht auswechseln lassen.

Die Leistungen der Kugelmühlen sind sehr verschieden, je nach den genschaften der zu verarbeitenden Materialien und dem gewünschten Feinheitsgrade.

Die Vorzüge der Kugelmühlen mit stetiger Ein- und Austragung anderen schinen gegenüber sind nach Mitteilung der vorgenannten Firma im wesentlichen folgende:

1. Dieselbe liefert die ihr zur Verarbeitung übergebenen Stoffe im fertigen Zustande als Mehl oder Schrot ab, ohne daß es dazu der Aufstellung besonderer Siebwerke mit ihren Hilfsvorrichtungen, als Becherwerke, Transportschnecken usw. bedarf.
2. Sie arbeitet möglichst staubfrei, was besonders beim Mahlen wertvoller und solcher Materialien ins Gewicht fällt, welche einen der Gesundheit dabei beschäftigter Arbeiter nachteiligen Staub verursachen.
3. Sie erfordert eine im Verhältnis zu ihrer Leistung geringe Betriebskraft.
4. Sie ist einfach und leicht zu bedienen, da zu ihrer Beschüttung mit Rohmaterial nur ein Mann erforderlich ist, sobald das Rohmaterial auf eine mit dem Fülltrichter in einer Höhe liegenden Bühne hinaufgeschafft wird.
5. Sie beansprucht zu ihrer Aufstellung nur einen geringen Raum und ihr Antrieb ist von irgendeiner vorhandenen Betriebswelle aus leicht zu bewirken.
6. Sie haben eine glatte Kugellaufbahn — ohne die Absätze, wie sie in der Kugelfallmühle notwendig sind — es fallen daher auch die Stöße weg, welche die Kugeln verursachen, wenn deren ganzes Gewicht von der Höhe der Absätze herabfällt.
7. Sie arbeiten daher ruhiger, und das Wegfallen der Stöße, die sich bei jeder Umdrehung nach der Anzahl der Absätze des Trommelumfanges wiederholen, kann die Dauer der Konstruktion nur erhöhen.

Gegenüber den obengenannten Kugelfallmühlen sind die Vorzüge der vorbeschriebenen SACHSENBERGschen Kugelmühle, wie sie die genannte Firma angibt, noch besonders folgende:

Dieselben unterscheiden sich von diesen hauptsächlich durch die glatte Bahn, auf welcher die Kugeln laufen, ohne Absätze und Unterbrechungen und durch die besonderen, seitlich angeordneten Rücklaufkanäle, welche das noch ungenügend zerkleinerte Mahlgut selbsttätig durch die Umdrehung der Mühle in die Trommel zurückbefördern und der wiederholten Einwirkung der Kugeln aussetzen. Die Kugelfallmühlen haben in ihrer Laufbahn fünf oder auch mehr Absätze oder Stufen, von welchen die Kugeln während der Umdrehung der Mühle herabfallen und welche gleichzeitig die Öffnungen bilden, durch welche das Grobe, das durch die Siebe zurückgehalten wird, wieder in die Mahltrommel eintritt.

Daß durch das Herabfallen von mehreren 100 kg Kugeln aus ca. 100 mm Höhe, welches sich etwa fünfmal bei jeder Umdrehung wiederholt, die Solidität und Dauerhaftigkeit der Mühle stark beeinträchtigt wird, ist wohl einzusehen, aber diese starken, sich oft wiederholenden Erschütterungen der ganzen Mühle haben noch einen anderen Nachteil. Sie bewirken, daß durch die Siebe eine große Zahl gröberer Teilchen des Mahlgutes hindurchgedrückt werden als der Maschenweite entspricht und als es bei Kugelmühlen ohne Kugelfall geschieht, d. h. das Mehl dieser Mühlen hat bei gleichen Feinsieben einen wesentlich höheren Feinmehlgehalt. Thomasschlackenmehl z. B. wird auf den Kugelfallmühlen gewöhnlich mit Feinsieben Nr. 60 gemahlen (60 Maschen per 1 Zoll Länge oder 530 Maschen per 1 qcm) und mit 75% Feinmehlgehalt verkauft. Dieser letztere wird festgestellt, indem man ein bestimmtes Gewicht Mehl durch ein Probesieb mit 900 Maschen per 1 qcm absiebt, durch welches 75% durchgehen müssen und höchstens 25% Rückstand bleiben. Auf den Mühlen der genannten Firma kann man mit Sieben Nr. 55 mahlen und erzielt doch noch 80 bis 85% Feinmehlgehalt. Da dieser letztere die Wirksamkeit des Thomasschlackenmehls bedingt, so wird dadurch auch der Wert und Preis des Mehles mit bestimmt.

Ebenso wird das Mehl in der Zementfabrikation auf den Feinmehlgehalt geprüft, wobei das Probesieb mit 900 Maschen per 1 qcm keinen Rückstand zeigt, während das Probesieb mit 5000 Maschen per 1 qcm 15 bis 25% Rückstand aufweist.

Es ist ferner aber auch zu beachten, daß die Konstruktion der Kugellaufbahn mit Absätzen die Summe der Durchlaßquerschnitte im Mantel verringert, durch welche das bereits vermahlene Material auf die Siebe gelangt. Gerade das schnelle Entfernen des Feinmehls von der Mahlfläche erhöht aber die Leistung der Mühle, damit immer wieder neues gröberes Material zwischen Kugeln und Mahlbahn gelangen kann.

Zum Betriebe derselben ist folgendes zu bemerken. Ihre große Leistungsfähigkeit beruht auf der in ihr vorhandenen großen Berührungsfläche zwischen den mahlenden und den zu vermahlenden Körpern und auf der Einrichtung, daß das erzeugte Mehl sofort ohne jeden Verzug aus der Maschine entfernt wird, um die Mahlflächen stets frei zu halten.

Es ist deshalb wesentlich, die Mühle möglichst regelmäßig mit Rohmaterial zu versorgen und jede Überfüllung derselben zu vermeiden. Es darf in einer gewissen Zeit nur soviel Rohstoff zugeführt werden, als die Siebe in derselben Zeit abführen. Sobald die Menge des eingeführten Rohstoffes zu groß wird, gibt sich dies durch eine Minderleistung der Mühle kund. Über die aufzugebende richtige Menge wird der die Mühle bedienende Arbeiter nach einiger Übung bald durch sein Gehör belehrt, indem erfahrungsmäßig bei normalem Betriebe der Mühle das Rollen der Kugeln noch deutlich hörbar sein muß. Über die Leistung dieser Mühle für verschiedene Maschenweiten und verschiedene Materialien gibt die nebenstehende Tabelle, p. 263, Aufschluß, welche die stündliche Leistung in kg der Kugelmühle Nr. 4 der genannten Firma von 1900 mm Durchmesser, 900 mm Breite, 1600 mm innerem Trommeldurchmesser bei 14 Umdrehungen in der Minute, also 840 Umdrehungen in der Stunde.

Eine etwas andere Ausführung der Kugelmühle der genannten Firma ist in Figur 223 abgebildet und nach dem früher Ausgeführten ohne weiteres verständlich.

Die Ausführung der Kugelfallmühle mit stetiger Ein- und Austragung von FRIEDR. KRUPP, Grusonwerk in Magdeburg-Buckau, ist in den Figuren 224—226 abgebildet. Dieselbe findet insbesondere Anwendung zum Feinmahlen von Zement, Erzen, Farbstoffen, Gips, gebranntem Kalk, Knochen, Phosfäten, Thomasschlacken, Ton usw. Sie besteht im wesentlichen aus einer umlaufenden Mahltrommel, deren Mantel aus spiralförmig gebogenen, gelochten Mahlplatten *a* (siehe Figur 225, p. 266) zusammengesetzt ist, und zwei schmiedeeisernen, auf ihrer Innenseite mit Hartguß-Seitenplatten $b\,b_1$ ausgepanzerten Kopfwänden $t\,t_1$, welche durch die Einlaufnabe *k* und die hintere Nabe *z* mit der Hauptachse *w* der Mühle fest verbunden sind. Im Innern der Mahltrommel befindet sich eine größere Anzahl Stahlkugeln, die das eingebrachte Mahlgut bei der Umdrehung der Mühle zerschlagen und zerreiben.

Die genügend zerkleinerten Stücke fallen durch die Lochungen der Mahlplatten auf ein die Mahltrommel umgebendes, zylindrisches Vorsieb *c* aus gelochtem Stahlblech, das die gröbern Grieße zurückhält, während die durchgesiebten, reichlich mit Mehl vermischten feinern Grieße auf das Feinsieb *d* gelangen. Dieses besteht aus Metallgewebe, welches auf hölzerne Siebrahmen gespannt ist, die das Vorsieb mit entsprechendem Zwischenraume gleichfalls zylindrisch umschließen.

Das fertige Mehl fällt durch das Feinsieb hindurch in den mit einem Sackstutzen und einem Verschlußschieber versehenen Auslauf *e* des die ganze Mühle staubdicht umgebenden Blechgehäuses *s*.

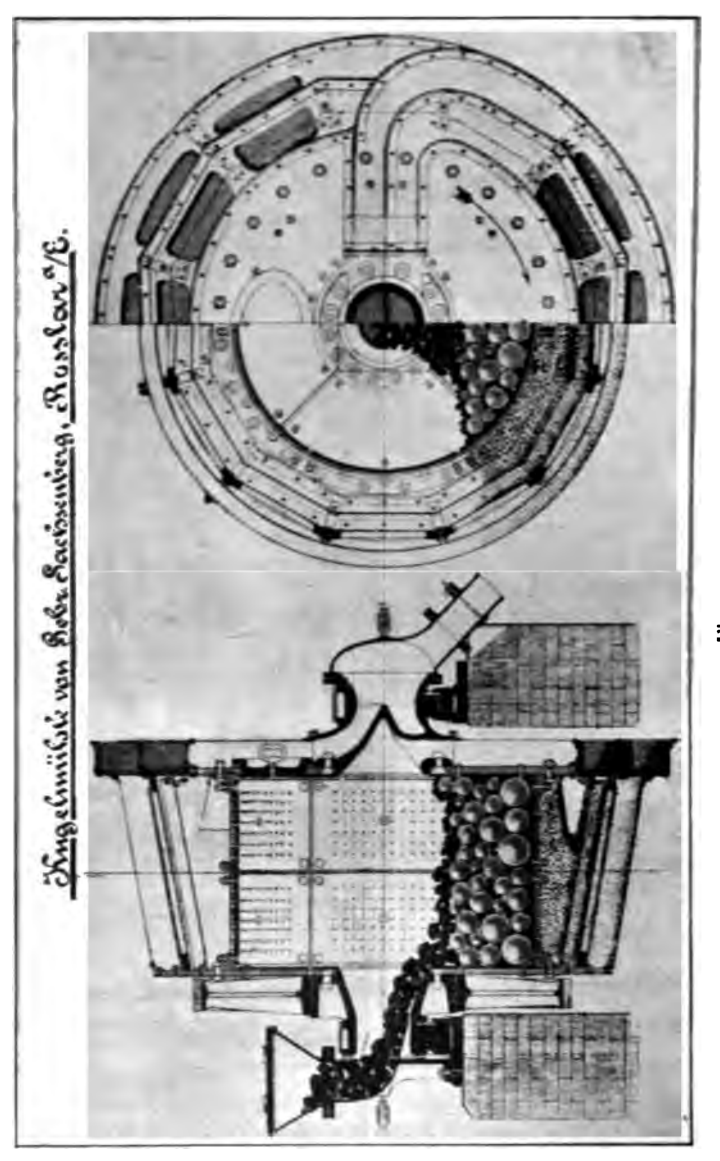
Die abgesiebten Grieße, die sich zwischen den Sieben *c* und *d* und dem

| Material | Nummer des angewendeten Siebgewebes | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 | 12 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| | Maschen pro qcm | | | | | | | | | | | |
| | 14 | 20 | 33 | 60 | 90 | 130 | 235 | 360 | 525 | 715 | 935 | 1180 |
| Asphalt | 900 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Bauxit, franz. | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Bleiglanz | 750 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Borax | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Caolinthon | — | — | — | — | — | — | — | — | 1000 | — | — | — |
| Chamottesteine | 1500 | — | — | 1200 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Coelestin | — | — | — | — | — | — | 1500 | — | — | — | — | — |
| Falzziegel, harte | — | — | 1260 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Feldspat | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Formsand | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Gips, gebrannt | — | — | — | — | — | — | 800 | — | — | — | — | — |
| Gips, ungebrannt | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Gold- und Silbererze | — | — | — | — | — | — | 550 | — | — | — | — | — |
| Graphit | — | — | — | — | — | — | — | 1000 | — | — | — | — |
| Gußeisenspäne | — | — | — | 750 | — | — | 250 | — | — | — | — | — |
| Holzkohle | — | — | — | — | — | — | 400 | — | — | — | — | — |
| Kalk, gebrannt | — | — | — | — | 1250 | — | — | — | — | — | — | — |
| Kalk, ungebrannt | — | — | — | — | — | — | — | — | 800 | — | — | — |
| Knochen, entfettete | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Knochen, entleimte | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Knochen, gedarrte | — | — | — | — | — | 900 | — | — | — | — | — | — |
| Knochengrieß (Schleifmehl) | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Knochenkohle | — | — | — | — | — | — | — | — | 600 | — | — | — |
| Kupfererz | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Kupferschlacke | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Kupferstein | — | — | — | — | — | 750 | — | — | — | — | — | — |
| Lehm | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Magnesit | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Marmor | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 800 | — |
| Phosphate | — | — | — | — | — | — | 750 | — | — | — | — | — |
| Quarz | — | — | — | — | — | — | — | — | 500 | — | — | — |
| Schmirgelsteine | — | — | 300 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Schwerspat | — | — | — | — | — | — | 1500 | — | — | — | — | — |
| Steinkohlen, feuchte | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Steinkohlen, trockene | — | — | — | — | — | — | — | — | 500 | — | — | — |
| Strontian | — | — | — | — | — | — | 1500 | — | — | — | — | — |
| Thomasschlacke | — | — | — | — | — | — | — | — | 1000 | — | — | — |
| Ton, getrockneter | — | — | — | — | — | 1000 | — | — | — | — | — | — |
| Tonröhrenbruch | 1500 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Traß, trockener | — | — | — | — | 2000 | — | — | — | — | — | — | — |
| Traß, grubenfeucht | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Tonschiefer | — | — | — | — | — | — | 800 | — | — | — | — | — |
| Zement-Klinker | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 850 | 730 | 600 |
| Zement-Rohmaterial | — | — | — | 1250 | — | — | — | — | — | 750 | 550 | — |
| Ziegelbrocken, harte | 2000 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Zinkblende | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Trommelmantel befinden, werden mittels Blechschaufeln *f*, welche über die ganze Breite der Siebe reichen und durch entsprechende Schlitze des Vorsiebes *c* hindurchgehen, den Kanälen *g* zugeführt. Diese Rückführungskanäle lassen die Grieße in das Innere der Mahltrommel zurückfallen, in welcher sie der Wirkung der Kugeln von neuem ausgesetzt werden.

Sehr zweckmäßig ist bei dieser Kugelmühle die Vorrichtung, mittels welcher die zu vermahlenden Stoffe in die Mahltrommel eingebracht werden. Die

Zuführung erfolgt nämlich durch die Einlaufnabe *k*, welche zu diesem Zweck durchbrochen ist. Die dadurch entstehenden Speichen sind ähnlich einer Schiffschraube geformt, so daß sie bei ihrer Umdrehung mit der Mahltrommel a Förderschnecke wirken und das dem Einlauftrichter *k* in Stücken aufgegeben




Figur 223.

Mahlgut in die Trommel einführen, während die sonst gebräuchlichen gewöhnlichen Speichen die Zuführung behindern.

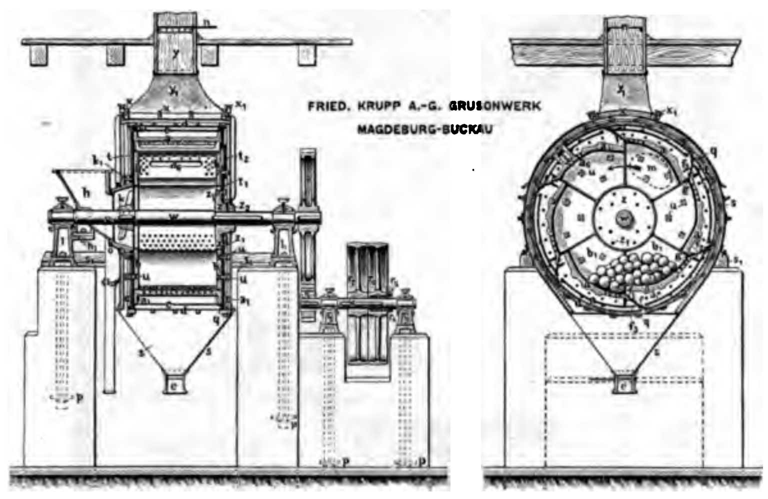
Außerdem haben die schraubenförmigen Speichen eine erheblich größere Widerstandsfähigkeit als gewöhnliche; ihre Anzahl konnte deshalb auf zwei herabgesetzt werden. Schließlich verhindern sie auch das Herausspringen von Kugeln aus der Mahltrommel in den Einlauftrichter *k*, unter welchem Übelstande Kugelmühlen mit gewöhnlichen Speichen viel zu leiden haben.

Das Trommelinnere ist durch ein in der hintern Kopfwand $t_1$ angebrachtes Mannloch *m*, welches nach innen durch die Seitenplatte $b_1$ und nach außen durch den schmiedeeisernen Mannlochdeckel $t_2$ geschlossen ist, leicht zugänglich, nachdem man bei den kleinern Mühlen den Staubgehäuseoberteil und bei den größern einen Teil desselben oder den daran befindlichen Deckel entfernt hat.

Bei Aufstellung der Patentkugelmühle ist über dem Staubgehäuseoberteil ein Luftschacht *y* anzubringen, welcher mittels eines Schlauches aus Sackleinen mit dem Holzrahmen *x* verbunden wird. Dieser Luftschacht soll über das Dach des Gebäudes hinausgeführt werden und hat den Zweck, einen Luftstrom zu erzeugen, durch welchen einesteils das Stäuben aus dem Einlauftrichter *h* verhütet, andernteils die beim Feinmahlen entstehenden feuchten Dünste abgeführt werden, welche ein Zusetzen der Siebe verursachen würden.

Um diesen Luftzug je nach der Witterung regulieren zu können, ist in dem Luftschacht ein einfacher Schieber *n* vorzusehen.

In neuester Zeit hat sich auch die verstärkte Ventilation, Absaugung




Figur 224.

durch einen Exhaustor in Verbindung mit einer Staubkammer, zum Niederschlagen des staubförmigen Mahlerzeugnisses als sehr günstig wirkend erwiesen.

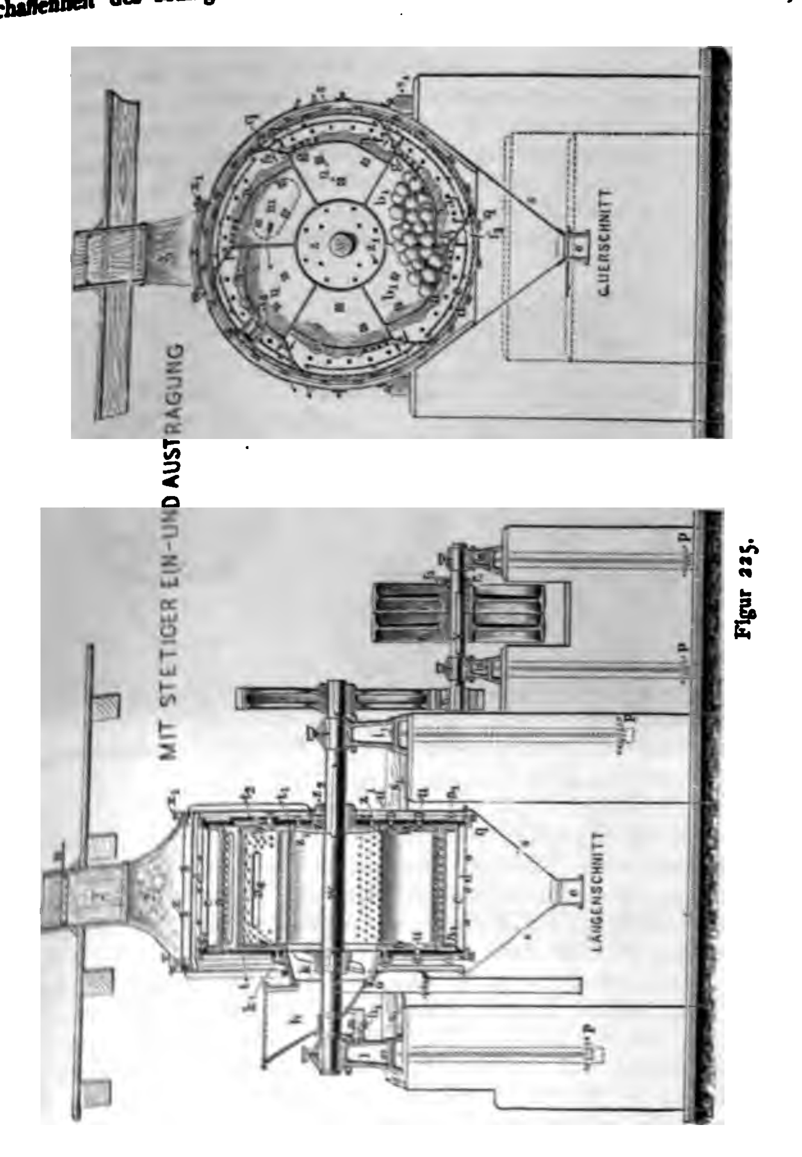
Die Mühlen, welche metallhaltige Stoffe, wie Thomasschlacke, Gekrätz usw. vermahlen sollen, erhalten im Mahlmantel den sogenannten Schlot. Dies ist ein Entleerungsschacht, welcher durch das Vor- und Feinsieb hindurchgeht.

Sollen aus diesen Mühlen die sich in der Mahltrommel anhäufenden und schwer zu vermahlenden Metalle entfernt werden, so braucht man nur den Schlotdeckel $a_6$, zu welchem man in gleicher Weise wie zu dem Mannloch gelangt, fortzunehmen und von der Mahltrommel noch einige Umdrehungen ausführen zu lassen; die Mahlrückstände fallen alsdann heraus, während die Kugeln infolge der geringen Schlotweite zurückbleiben.

Die dem Verschleiß unterworfenen Teile der Mühle, nämlich die Kugeln, die Mahl- und die Seitenplatten, sind aus eigens für diesen Zweck durch weitgehendste Versuche erprobten Materialien hergestellt, so daß deren Abnutzung auf das geringste mögliche Maß beschränkt ist.

In den Fällen, wo nur ein grießiges Mahlerzeugnis verlangt wird, genügt die Sortierung durch den äußeren Siebmantel *d*, welcher alsdann aus starkem Drahtgeflecht oder gelochtem Blech hergestellt wird und die Verwendung eines Vorsiebes *c* überflüssig macht.

Die Patentkugelmühlen können auch mit Vorteil Verwendung finden Vorbrechmaschinen für Mahlgänge anstelle von Walzen- oder Schraub mühlen und werden für diesen Fall ganz ohne Siebe gebaut, während Mahltrommel mit einer entsprechend großen Anzahl Öffnungen versehen w. Wenn bei außergewöhnlicher Feinheit der Siebgewebe oder feuchter I schaffenheit des Mahlgutes ein Zusetzen der Siebe zu befürchten steht, wo



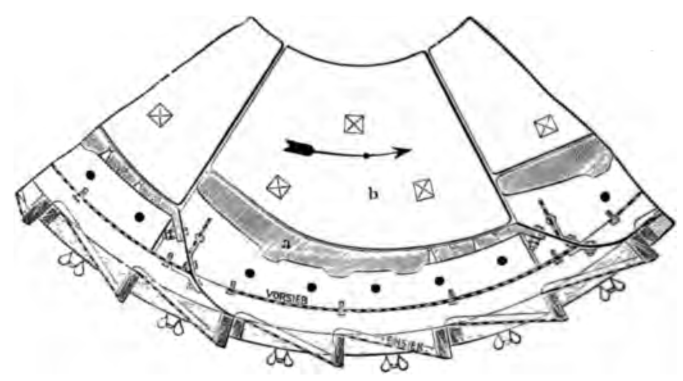
Figur 225.

naturgemäß ein Sinken der Leistung der Mühlen verbunden sein würde, so empfiehlt sich die Anbringung einer **Abklopfvorrichtung**. Dieselbe versetzt durch leichte Schläge die mit eisernen Schienen versehenen Siebrahmen und somit die Siebe in Schwingungen und hält auf diese Weise die Gewebe rein.

Ein neueres, sehr wirksames Mittel um das Zusetzen der Siebe zu verm, sowie auch um außergewöhnlich feine Mehlsorten zu erzeugen, besteht wendung einer besonderen Siebkonstruktion, dem sogenannten **Treppen-**

sieb, für welches die obige Firma das Recht der Alleinfabrikation erworben hat.

Bei diesem Treppensieb bildet die Gesamtheit der Siebrahmen nicht wie bei der normalen Ausführung einen um das Vorsieb liegenden glatten Zylinder, vielmehr sind in diesem Falle die Siebrahmen stufenförmig und in einem bestimmten Winkel zueinander angeordnet, so daß der Umfang des Zylinders auch eine dementsprechende Form zeigt, Figur 226. Bei der Vermahlung fällt das Mahlgut durch die gelochte Mahlplatte und das Vorsieb auf denjenigen Siebrahmen, dessen Siebfläche den Lochungen gegenüberliegt. Von dieser Siebfläche wird es bei der Weiterbewegung der Mahltrommel bis auf eine gewisse Höhe




Figur 226.

mitgenommen, in der es von derselben herab auf den nächstfolgenden Siebrahmen fällt usw. Durch diese Anordnung wird somit das Gleiten des Siebgutes auf der Siebfläche vermindert, wie auch die Maschen der letztern vor Zusetzen und die Siebe selbst vor frühzeitigem Verschleiß bewahrt werden.

Vorzüglich eignen sich die mit Treppensieben versehenen Kugelmühlen zum Vermahlen von Erdfarben, bei denen es sich um die Herstellung eines unfühlbaren (impalpablen) Erzeugnisses handelt.

Fragt man sich noch, welche der zahlreichen vorbeschriebenen Maschinen für verschiedene Produkte am besten Verwendung finden, so kann man im wesentlichen folgendes unterscheiden:

I. Zum Vorzerkleinern in Faustgröße für Basalt, Erze, Quarz, Kalksteine, Chamott, Thomasschlacken, Zementklinker usw. dienen die Steinbrechmaschinen.

II. Zur Herstellung von Schrot dienen, wenn es sich für sehr harte Stoffe in Nuß- bis Eigröße handelt, z. B. für Chamottklinker, Zementklinker, Erze usw.:

1. Walzenmühlen mit glatten oder geriffelten Walzen.
2. Kollergänge.
3. Pochwerke.

Wenn es sich dagegen um weniger harte Stoffe, wie Chemikalien, Salze, Schwerspat, Ton usw. handelt:

1. Walzenmühlen mit gezahnten Walzen.
2. Schleudermühlen.
3. Schlagkreuzmühlen.
4. Schlagstiftmühlen.
5. Excelsiormühlen.

III. **Zur Herstellung von feinsten Mehlen** dienen Mahlgänge und Kugelmühlen.

Selbstverständlich bedarf es für jedes bestimmte Mahlgut einer eingehenden Prüfung der geeignetsten Zerkleinerungsmaschinen und gehen hierfür die ausführenden Firmen, von welchen einige der wichtigsten und leistungsfähigsten im Vorstehenden namhaft gemacht sind, auf Grund ihrer jahrelangen Erfahrungen mit ihrem Rat in allen Fällen zur Hand.

## 3. Kapitel.

## Misch- und Trennvorrichtungen und -Verfahren.

### § 1. Mischvorrichtungen.

Um eine innige Verbindung fester Körper untereinander oder von festen und flüssigen Körpern zu Lösungszwecken oder Körper beliebiger Aggregatzustände untereinander zu bewirken, müssen dieselben möglichst innig miteinander gemischt werden. Man kann folgende 5 Gruppen unterscheiden:

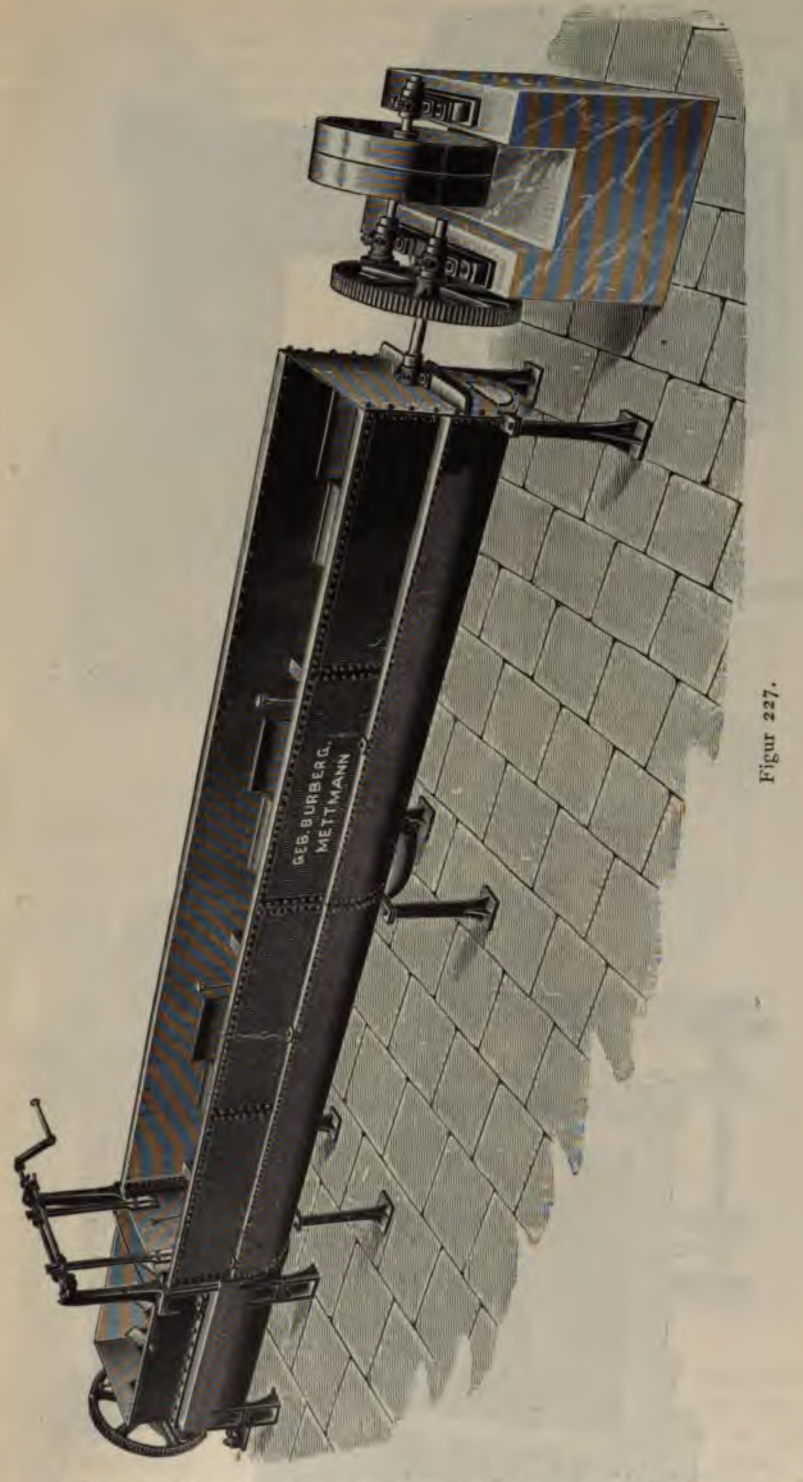
1. Vorrichtungen zum Mischen von festen Körpern untereinander.
2. Vorrichtungen zum Mischen von festen mit flüssigen Körpern.
3. Vorrichtungen zum Mischen von flüssigen mit anderen flüssigen Körpern.
4. Vorrichtungen zum Mischen von flüssigen und gasförmigen Körpern.
5. Vorrichtungen zum Mischen von Gasen oder dampfförmigen Körpern untereinander.

Die erste Klasse findet namentlich dann Anwendung, wenn den Rohprodukten, wie z. B. Kristallen, Salzen, Mineralien, Erden, Farbstoffen usw. andre feste Körper beigemischt werden sollen. Zu diesem Zwecke dienen meistens längliche, trogartige Gefäße, in welchen eine lange, mit Rührschaufeln versehene Welle ein allgemeines Durcheinandermischen der Rohprodukte bewirkt, wobei gleichzeitig ein Transport von der Aufgabestelle nach der anderen Seite oder der Abnahmestelle erfolgt und häufig auch, falls die Rohstoffe noch Feuchtigkeit enthalten, gleichzeitig eine Trocknung stattfindet.

Die Ausführung einer solchen Misch- und gleichzeitig Trockenvorrichtung ist in Figur 227 nach einer Ausführung der Firma Gebr. Burberg in Mettmann (Rheinland) dargestellt. Der untere, doppelt ausgeführte Boden des Mischtroges wird mit Amdämpfen oder frischem Dampf geheizt und dadurch die gleichzeitige Trocknung bewirkt.

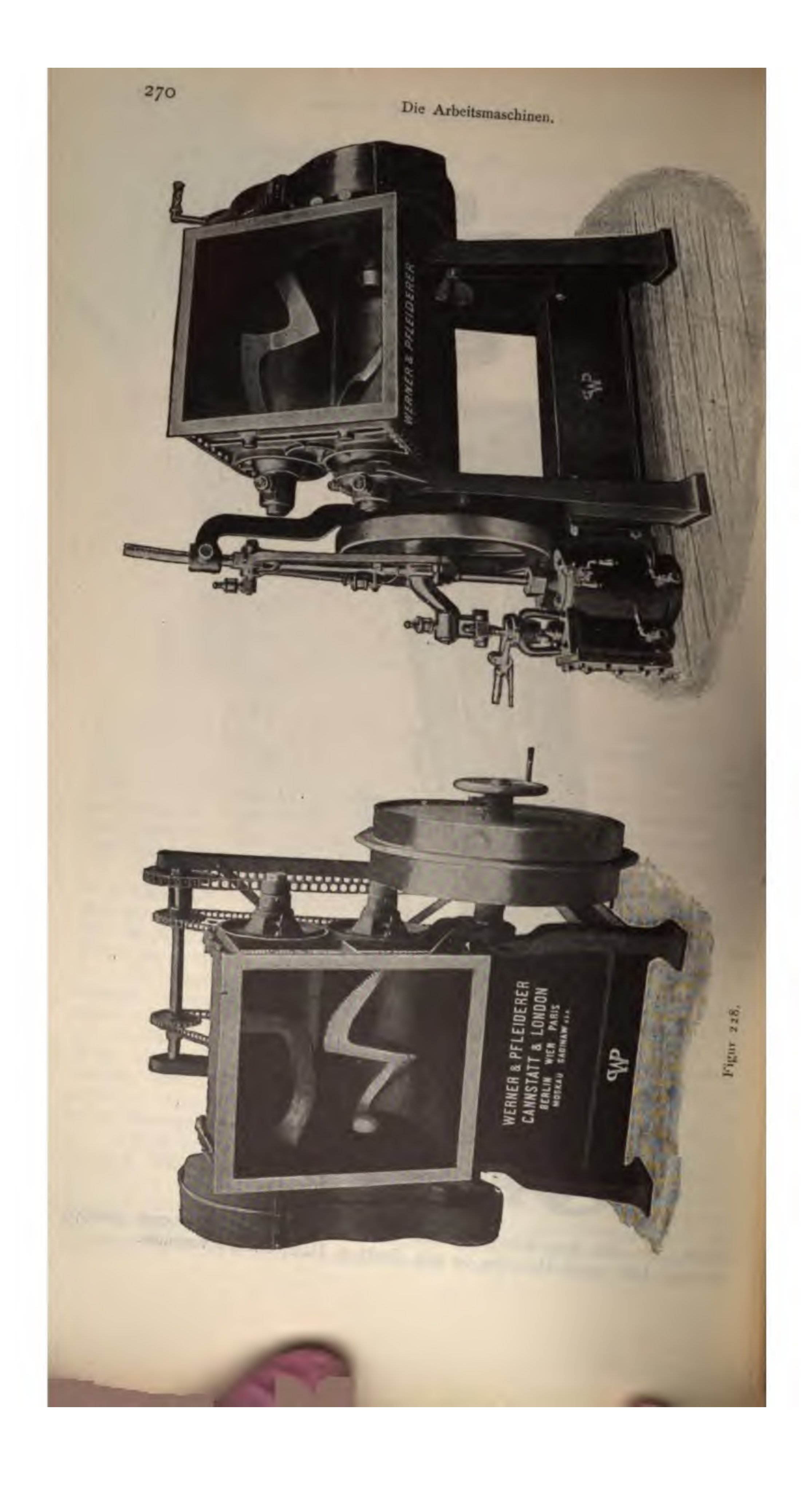
Um ein möglichst inniges Durchmischen des Rohgummis mit den zu seiner weiteren Verarbeitung erforderlichen Rohstoffen z. B. Schwefel und anderen Zusätzen zu bewirken, finden Knet- oder Mischwalzen Anwendung, welche sich mit, um einen geringen Betrag verschiedenen Umfangsgeschwindigkeiten gegeneinander bewegen und dadurch bei wiederholtem Einführen des Rohmaterials zwischen die Walzen allmählich ein inniges Vermengen der einzelnen Teile bewirken. Auch in der Zelluloid- und Kautschukindustrie finden derartige Mischwalzen Anwendung.

Häufig soll mit dem Mischen gleichzeitig ein Durchkneten der in teigigem Zustande befindlichen Rohstoffe ausgeführt werden. Hierzu dienen die **Knetmaschinen**. Einige Ausführungen solcher Maschinen sind aus den Figuren 228 und 229, p. 270, zu ersehen. Die beiden Figuren stellen Knetmaschinen der Firma Werner & Pfleiderer in Cannstatt dar. Bei denselben kann der Mischtrog, in welchem sich zwei gegeneinander bewegte S-förmige Knetarme be-



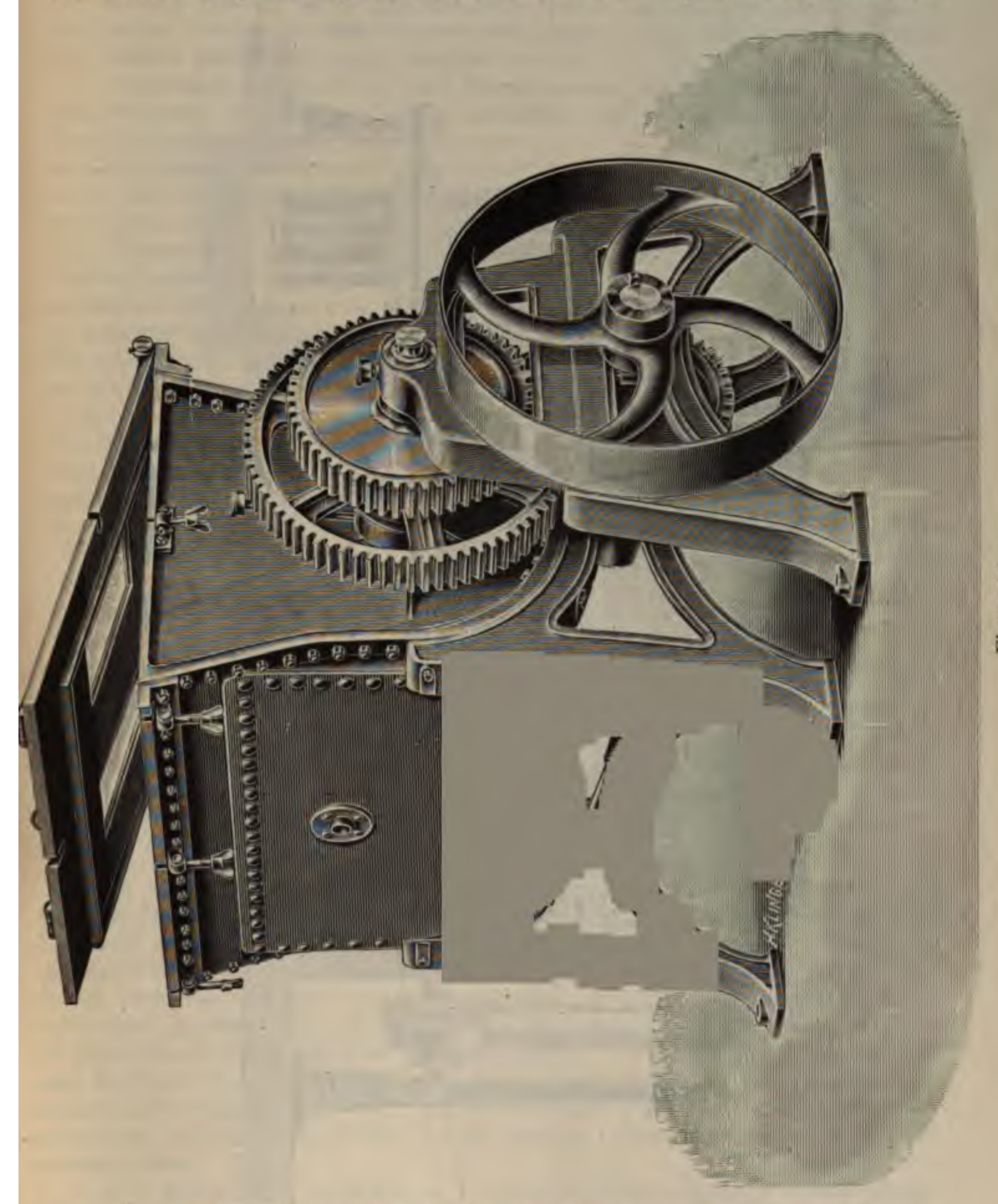

Figur 227.

finden, aus der wagerechten in die lotrechte Lage zum Entleeren gekippt werden. Die zweite Maschine ist mit direktem Dampfantrieb versehen.


WERNER & PFLEIDERER
WERNER & PFLEIDERER
CANNSTATT & LONDON
BERLIN WIEN PARIS
MOSKAU SAGINAW
WP

Figur 228.

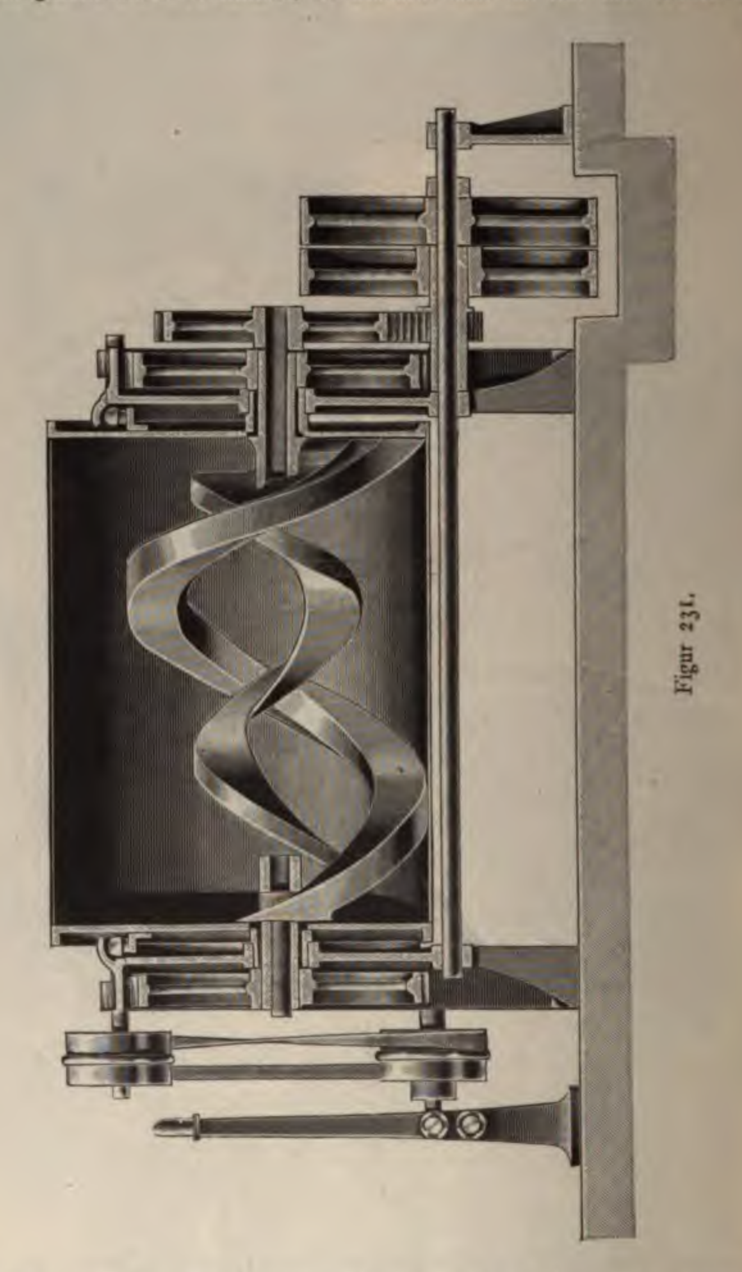
Die Figuren 230 und 231 stellen Ausführungen der Borbecker Maschinenfabrik und Eisengießerei in Bergeborbeck in äußerer Ansicht und im Querschnitt dar. Auch hier sind die Mischtröge, welche mit einer mit Schauloch versehenen Deckplatte abgeschlossen sind, um ihre wagerechte Achse drehbar.



Figur 230.

Der Antrieb erfolgt durch eine Vorgelegswelle mit fester oder loser Riemenscheibe, von welcher gleichzeitig die Kippvorrichtung angetrieben wird. Aus Figur 231 ist die Anordnung der schraubenförmigen Knet- und Mischflügel zu ersehen, welche sich umeinander bewegen. Zu diesem Zwecke sind ihre Wellen nach außen verlängert und werden durch von der Transmission angetriebene Zahnräder betätigt.

Zum Mischen von festen und flüssigen Körpern zum Zwecke d leichteren Lösung der ersteren in den letzteren dienen entweder oben offe Pfannen, welche mit umlaufenden, mit Rührflügeln ausgerüsteten Armen verseh sind, oder geschlossene Trommeln, in welchen sich ein auf der Welle befestig



Figur 231.

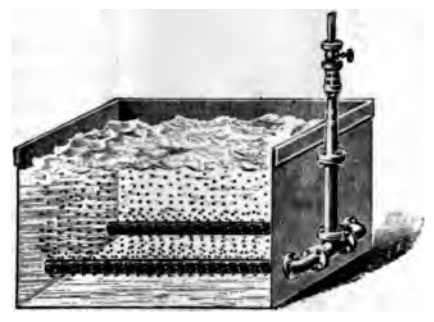
schraubenförmiger doppelter Rührarm bewegt. Auch diese Trommeln könne durch einen Kippmechanismus, welcher von Hand angetrieben wird, leicht ent leert werden. Dieselben werden in Größen von 300—1000 mm Durchmesse und 400—1250 mm Länge ausgeführt.

Ganz ähnlich sind die Rührwerke zum Mischen von Flüssigkeiten unter

einander ausgeführt, wie solche namentlich bei Eindampfpfannen, Kochgefäßen usw. Anwendung finden.

Demselben Zwecke dienen auch die sogenannten Schüttelmaschinen, bei welchen die in einem geschlossenen Gefäße befindlichen miteinander zu mischenden Flüssigkeiten durch fortgesetztes Umkippen des Gefäßes oder Schütteln des Gefäßes miteinander innig vermischt werden.

Sehr häufig sollen Gase und Dämpfe aller Art mit Flüssigkeiten gemischt werden, wobei einerseits eine Auflösung oder Absorption der Gase in der Flüssigkeit gewünscht wird, andererseits nur ein Durchblasen des Dampfes oder Gases durch die Flüssigkeiten zum Aufrühren, zur Oxydation usw. beabsichtigt wird. Eine sehr ausgedehnte Anwendung finden zu diesem Zwecke die im zweiten Kapitel besprochenen Strahlapparate. In Figur 232 ist zunächst die Anordnung einer solchen Mischvorrichtung einer Flüssigkeit mit Luft, ein Rührgebläse der Firma Gebr. Körting, Aktien-Gesellschaft in Körtingsdorf bei Hannover abgebildet, bei welchem durch den Dampfstrahl Luft in die Flüssigkeit eingetrieben wird, wobei gleichzeitig der eingeblasene Dampf zur Erwärmung nnd häufig auch zur Förderung der Lösung sowie zum Aufrühren dient. Diese Vorrichtungen finden Anwendung:


Figur 232.

1. Bei vielen Verfahren zur Beseitigung des Kesselsteines aus dem Kesselspeisewasser.
2. Zum Auflösen von Rohrzucker.
3. Zum Mischen der Melasse mit Wasser in den Spritfabriken.
4. Zum Neutralisieren des Sirups (Abstumpfen), z. B. in Stärkezuckerfabriken.
5. Zum Aufrühren des Kalkes in den Äschern (Seifenfabriken, Lohgerbereien).
6. Zum Auflösen von Chlor, Chinaklay und
7. Zum Rühren in den Stoffbütten in Papierfabriken u. dergl.

In Figur 233 ist eine Vorrichtung der zweiten Art gleichfalls von der genannten Firma dargestellt, bei welcher das Mischen einer Flüssigkeit mit dem Sauerstoff der Luft zum Zwecke der Oxydation beabsichtigt wird, um speziell die Zerstörung von Farbstoffen in Ölen, so namentlich in Palmöl, durch Oxydation und dadurch ein Bleichen des Öles zu bewirken. Der Apparat besteht aus einem eisernen, luftdicht verschließbaren Gefäße, an dessen oberem Teile ein Dampfstrahl-Luftsaugapparat *C* angebracht ist. In dem Gefäße befindet sich eine kupferne Heizschlange *K*, sowie ein ringförmiges, mit kleinen Löchern versehenes Luftverteilungsrohr, welch letzteres mit einem außerhalb des Gefäßes angebrachten, bis über den Ölstand hinausragenden Luftzuführungsrohre *E* in Verbindung steht.

Das Palmöl wird, nachdem es in einem beliebigen anderen Gefäße flüssig gemacht ist und einige Stunden zum Absetzen von Schmutz und Wasser darin gestanden hat, in das Bleichgefäß eingegossen. Letzteres wird alsdann mit dem Verschlußdeckel luftdicht abgeschlossen. Zunächst wird dann die Heizschlange mittelst Dampf geheizt, bis das Öl eine Wärme von 100° C angenommen hat. Alsdann setzt man den Luftsaugeapparat in Betrieb. Derselbe saugt atmosphärische Luft durch das Zuführungsrohr *E* und das Verteilungsrohr von unten nach oben durch das Öl. Durch den Austritt der Luft aus der großen Zahl

kleiner Löcher wird eine feine Verteilung derselben in dem Öle und eine innige Mischung mit allen Ölteilchen erzielt. Der Sauerstoff der Luft, der so zur vollsten Ausnutzung kommt, bewirkt allein die Zerstörung der Farbstoffe und damit die Bleichung des Öles.

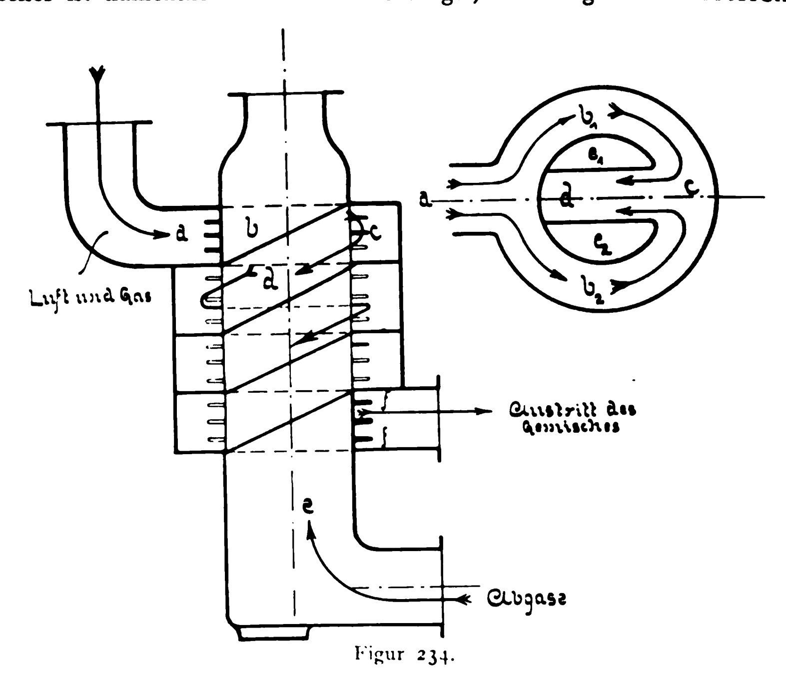


Figur 233.

Da also keinerlei Säuren und Chemikalien bei diesem Verfahren zur Verwendung kommen, so sind gesundheitsschädliche Dünste durchaus vermieden und die natürlichen guten Eigenschaften des Öles werden in keiner Weise beeinflußt. Durch ein vom Luftsauger über Dach führendes Rohr werden die Dünste des Öles selbst ins Freie abgeleitet; im Bleichraum herrscht eine vollkommen reine, geruchfreie Luft.

Auf genau demselben Prinzip beruhen die in der Eisenhüttenindustrie so außerordentlich wichtigen Bessemer-Konverter. Auch hier wird atmosphärische Luft unter einem Druck, welcher den Druck im Innern des Konverters um einen geringen Betrag übersteigt, während des Blasens durch das flüssige Eisenbad hindurchgeblasen, wodurch die Oxydation des Kohlenstoffes im flüssigen Roheisen durch den Sauerstoff der eingeführten Luft bewirkt und dadurch Flußstahl bezw. Flußeisen erzeugt wird.

Das Mischen von Gasen untereinander oder von Gasen und Dämpfen mit Luft zur Erzeugung eines möglichst homogenen Gemisches ist namentlich in der Beleuchtungs-, Feuerungs- und Motorentechnik,



Figur 234.

sobald es sich um brennbare oder explosible Gemische handelt, eine wichtige Aufgabe. Hierher gehört die Mischung von Brenngas oder Leuchtgas mit Luft,

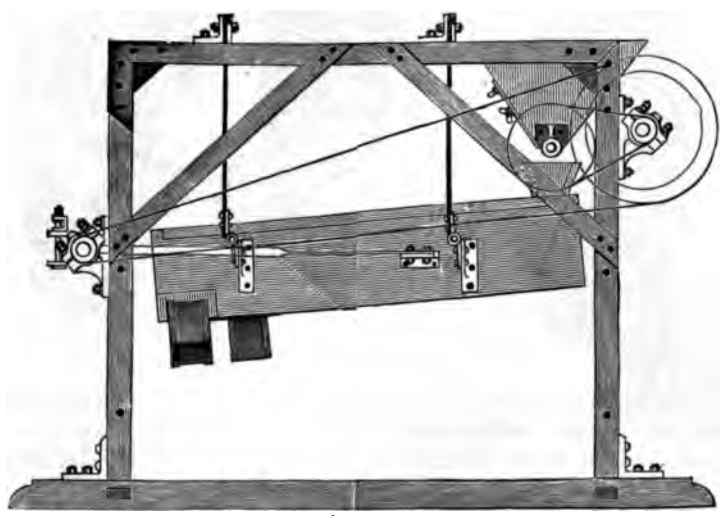
von Benzin oder Petroleumdampf mit Luft, die Anreicherung kohlenwasserstoffarmer Gase mit Benzol oder anderen schweren oder reichen Kohlenwasserstoffen für die gesamten Zwecke. Am vollkommensten wird diese Mischung erreicht durch ein möglichst wiederholtes Aufeinanderstoßen der Ströme der ungemischten Gase, wobei sich eine intensive Wirbelbildung durch möglichst häufiges Aufeinanderprallen der mehrfach wiedergetrennten Gasströme erzeugt wird. Hierher gehören alle Karburatoren für die mit flüssigen Brennstoffen betriebenen Explosionskraftmaschinen, die Karburiervorrichtungen für Beleuchtungszwecke, die verschiedenartigsten Konstruktionen von Gasbrennern usw. Eine Ausführung eines solchen Mischapparates von F. Dürr, bei welchem gleichzeitig durch die abziehenden heißen Gase eines Motors eine vollständige Verdampfung der in der Mischung enthaltener Teilchen flüssigen Brennstoffes stattfindet, zeigt Figur 234. Die bei *a* zuströmende, mit flüssigem Brennstoff geschwängerte Luft teilt sich in zwei Ströme $b_1$ und $b_2$, welche bei *c* aufeinanderprallen, sich wieder vereinigen und durch den Kanal *d* in die nächsttiefere Etage fließen, wo eine abermalige Trennung und nachheriges Aufeinanderprallen stattfindet. Durch die zwischen den Kanälen vorhandenen segmentförmigen Räume $e_1$ und $e_2$ strömen die heißen Abgase der Gasmaschine, wodurch die Erwärmung des Gemisches und die Verdampfung des flüssigen Brennstoffes erfolgt. Bei *f* tritt das Gemisch in die Zuführungsleitung zur Maschine ein.

## § 2. Trennvorrichtungen.

Ebenso wichtig wie die Aufgabe feste, flüssige oder gasförmige Körper miteinander zu mischen, ist diejenige Aufgabe, aus festen, flüssigen und gasförmigen Körpern feste Körper abzuscheiden, oder auch aus Mischungen beider die Flüssigkeiten abzutrennen, wobei entweder das flüssige oder das feste Produkt zu gewinnen ist, oder beide, während im ersteren Falle das eine von beiden als ein wertloses Nebenprodukt erscheint.

### A. Trennvorrichtungen von festen Körpern voneinander.

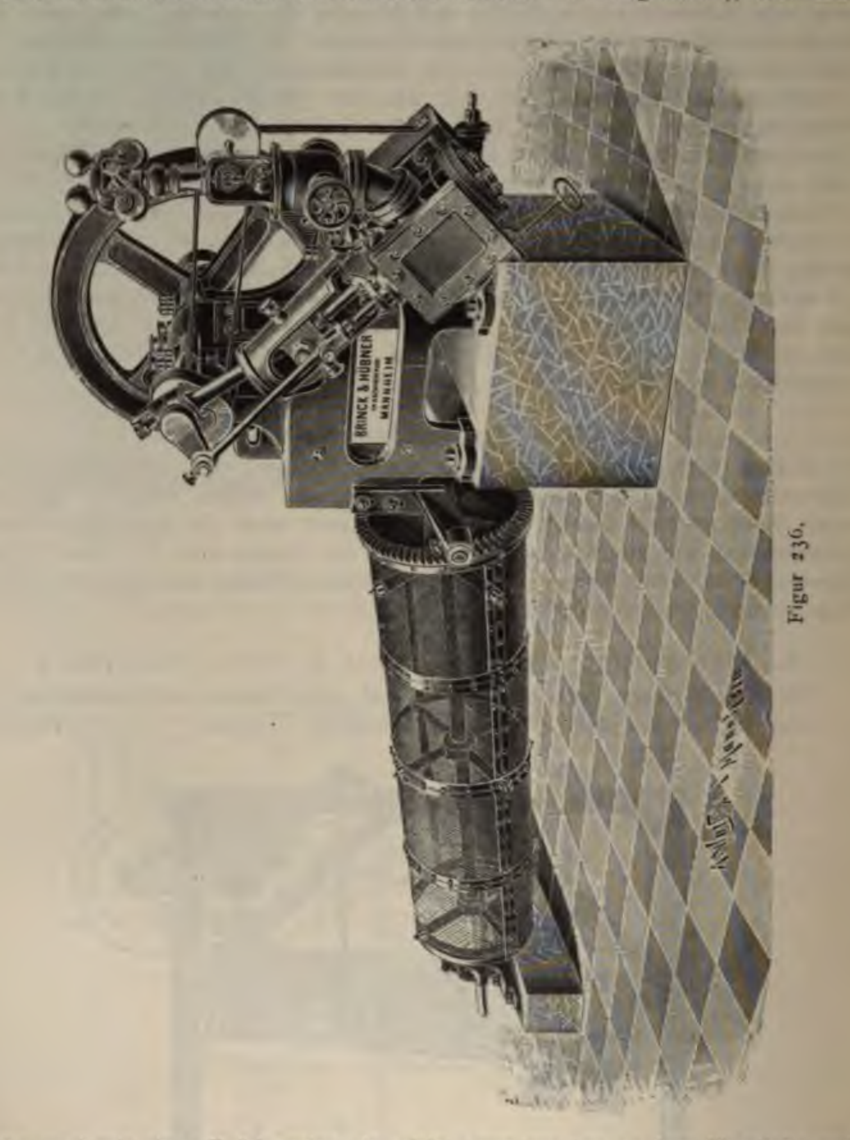
Der Zweck dieser Vorrichtungen ist fast ausschließlich die Gewinnung von Roh- oder Fertigmaterialien eines und desselben Körpers von verschiedener



Figur 235.

Größe und wird diese Trennung durch Siebe bewirkt. Dieselben sind entweder direkt an die Zerkleinerungsmaschinen angeschlossen oder besonders aufgestellt.

in welchem Falle sie mit Transportvorrichtungen zur Zuführung des zerkleinerten Gutes versehen sind. Man unterscheidet im wesentlichen zwei **Hauptarten** von Siebmaschinen, Schüttelsiebe oder Plansiebe mit hin- nnd hergehender Bewegung oder Zylindersiebe oder Siebtrommeln mit rotierender Bewegung. Eine Ausführung der ersteren Art ist in Figur 235 abgebildet. Das Siebgut wird in einen Einlauftrichter mit verstellbarem Schieber zur Regulierung der Einlauf-

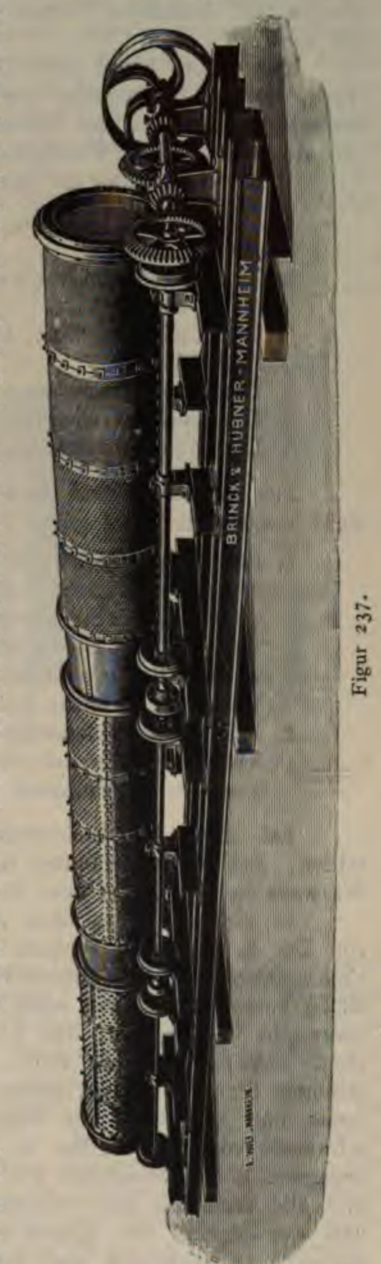


Figur 236.

stärke und mit einer Zufuhrwalze eingeführt, von wo aus es dem Plansiebe zufällt. Dasselbe ist geneigt und wird durch einen Exzenterantrieb, welcher etwa 400 bis 500 Umdrehungen in der Minute macht, in rasche Hin- und Herschwingungen versetzt. Am Ende befinden sich 2 Auslaufkästen, der innere für das fein gesiebte, der äußere, dem Exzenter zunächst liegende, für das grobe Material. Die dargestellte Maschine ist eine Ausführung der Firma H. F. Stollberg in Offenbach a. M.

In den Figuren 236—237 sind Zylindersiebe oder Siebtrommeln der

Firma Brinck & Hübner in Mannheim abgebildet. Bei der ersten der genannten Figuren sind die Trommeln direkt mit der Zerkleinerungsmaschine verbunden, während bei Figur 237 die Zufuhr des Siebgutes durch einen am rechtseitigen Ende der Trommel anschließenden, in der Figur nicht dargestellten Einlauftrichter bewirkt werden muß. Bei dieser Ausführung sind 12 Siebe von allmählich zunehmender Maschenweite oder Lochweite vorhanden, so daß hierdurch zwölf verschiedene in darunter befindliche Sammelkästen einfallende Korngrößen gesiebt werden können. Die ganze Trommel ruht auf Laufrollen, welche vom Hauptantriebe durch konische Rädervorgelege und in der ganzen Länge der Trommel beiderseits durchgehende Wellen in langsame Umdrehung versetzt werden.



Figur 237.

Ein interessantes Beispiel von Trennvorrichtungen fester Körper voneinander bietet ferner die magnetische Separation von Erzen und die magnetischen Spanabscheider.

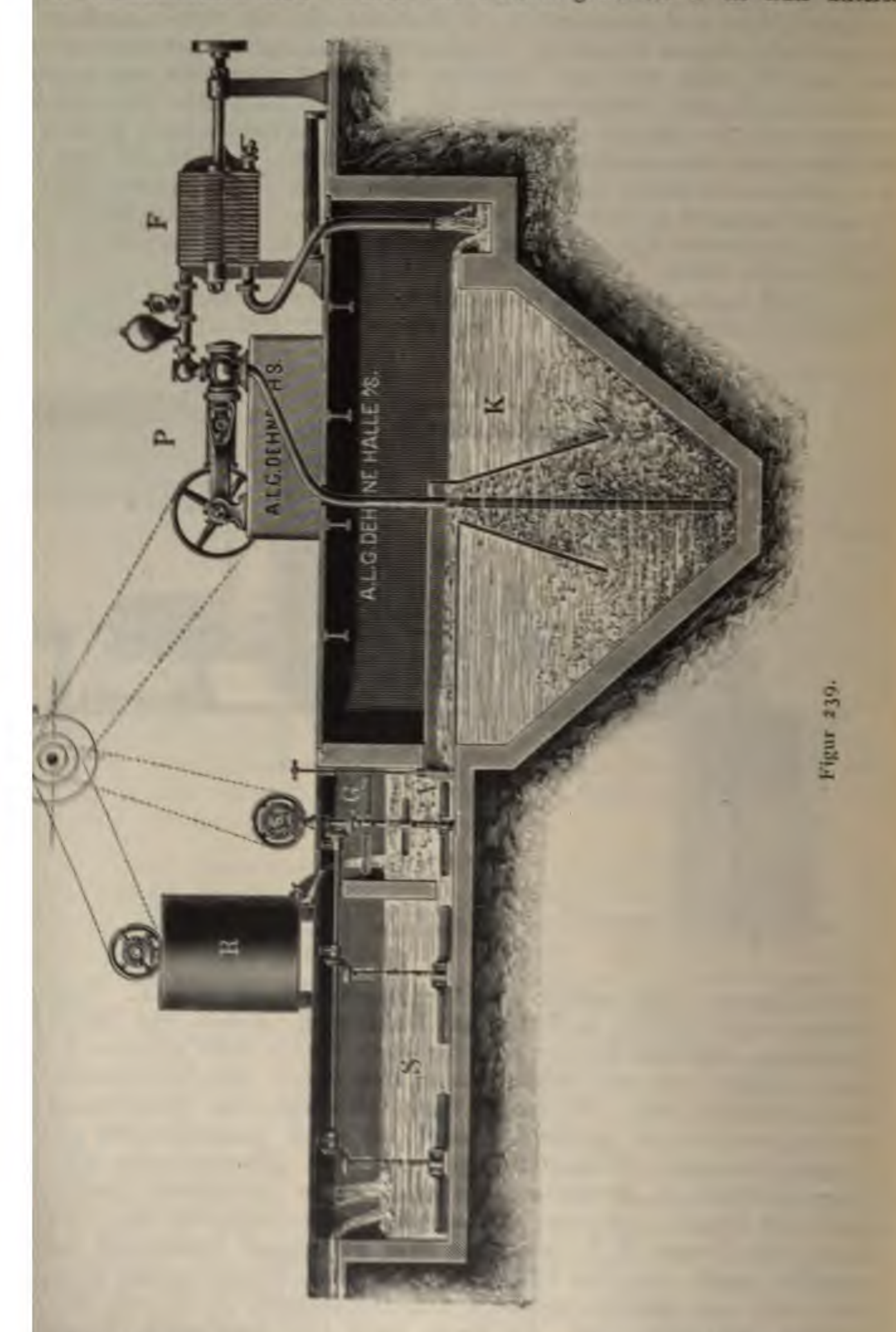
Bei der ersteren befinden sich in geschlossenen, meist hölzernen, länglichen Kästen an einer zentralen Welle zylindrische Trommeln, welche an ihrem Umfang in der Längsrichtung schraubenförmig verlaufende Eisenmagnete besitzen. Die letzteren nehmen aus dem in den Trögen befindlichen vorzerkleinerten Gemisch von Erzen mit taubem Gestein die metallischen Teile an und geben sie an eine nahe dem Deckel des Kastens befindliche Abstreichvorrichtung wieder ab.

In derselben Weise wirken die magnetischen Spansortiermaschinen, welche zum Wiedergewinnen von Dreh-, Bohr- und Hobelspänen, namentlich von wertvollen Legierungen, z. B. Bronze, Messing oder Kupferspänen aus dem Kehricht und Abfall von Metallbearbeitungswerkstätten, Maschinenfabriken usw. dienen. Auch hier werden die magnetisch angezogenen Späne abgestreift und auf diese Weise zum Wiedereinschmelzen wiedergewonnen.

## B. Trennvorrichtungen von festen und flüssigen Körpern.

Wie bereits einleitend erwähnt, kann das Abscheiden von festen und flüssigen Körpern voneinander entweder den Zweck haben, eine Flüssigkeit von ihr anhaftenden festen Stoffen, Beimengungen, Verunreinigungen usw. zu reinigen, wobei die gewonnene Flüssigkeit das wertvolle Produkt bildet, oder umgekehrt bezwecken, ein wertvolles Rohprodukt aus einer Lösung zu gewinnen, wobei die abgeschiedene Flüssigkeit als wertlos abfließen kann, oder endlich durch die Trennung zwei Produkte zu erhalten, welche beide weiterer technologischer, bezw. wirtschaftlicher Verwertung fähig sind.

aus nach der Rührgrube *G*, wo es die von dem Rührbottig *R* kommenden
tze erhält. Schon in der Rührgrube findet die Ausscheidung der Schmutz-
als Schmutzflocken statt. Durch den Verteilungstrichter *O* in den unteren

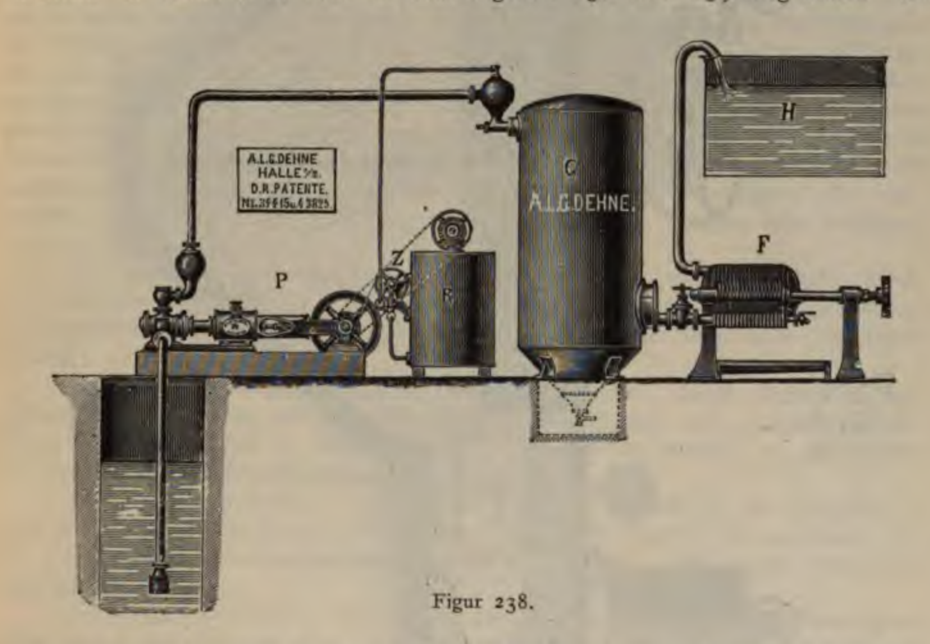



Figur 239.

es Klärbeckens eingeführt, läßt das Wasser die Schmutzflocken zu Boden
und steigt langsam nach oben, wo es geklärt über den Rand nach dem
kanal abfließt. Die Schlammpumpe *P* saugt den Schlamm ab und drückt

geprüft werde. Die aufzuwendende Mühe ist gering, die Ausführung erfolgt durch Wasserentnahme am Wasserstandshahnkopf nach kräftigem Durchblasen durch denselben. Man versetzt je 100 ccm mit einer Lösung von neutralem Kaliumchromat und titriert mit $^{1}/_{10}$ Silberlösung bis zum Farbenumschlag. Ein Kesselinhalt, dessen Gehalt an Chlornatrium auf Grund dieser Untersuchungen mehr als $1^{0}/_{0}$ zeigt, wird nach Abkühlung des Kessels abgelassen, was gewöhnlich nach drei bis vier Wochen der Fall ist. Daß solche Angaben nicht als Regel, sondern nur als Beispiel gelten sollen, welchem andere Anlagen je nach den Betriebs- und Wasserverhältnissen anzupassen wären, versteht sich von selbst. Im weiteren empfiehlt Verfasser entschieden, auch Magnesiumsalze aus dem Kesselspeisewasser zn entfernen, weil auch in jedem natürlichen Wasser in der Regel kohlensaurer Kalk enthalten ist, wodurch die Bildung von Gips als Kesselstein bewirkt würde.

Zwei Ausführungen von Wasserreinigungsapparaten der Firma A. L. G. DEHNE in Halle a. S. sind in den Figuren 238 und 239 abgebildet. Der

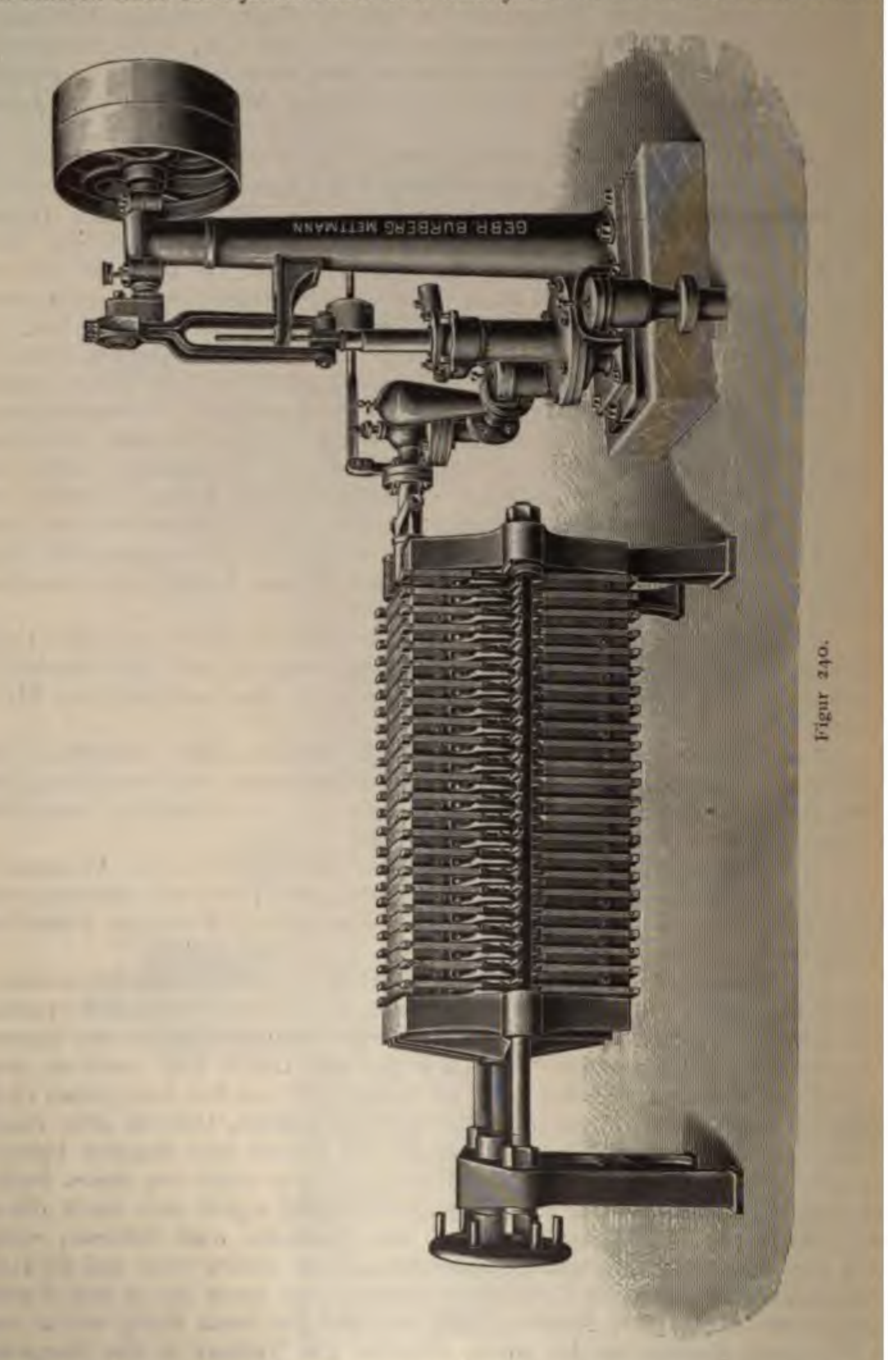



Figur 238.

erstere Apparat dient zugleich zum Weichmachen harten Wassers. Letzteres ist außerordentlich wichtig in Färbereien, Bleichereien, Zucker- und Stärkefabriken, Gerbereien, Papierfabriken usw., da das harte Wasser einen größeren Zusatz an Seife erfordert, als das weiche Wasser und hiermit nicht unbeträchtliche Verluste verbunden sind. Bei der in Figur 238 dargestellten Wasserreinigungsvorrichtung wird das zu reinigende Wasser aus einem Sammelbehälter mittels der Pumpe $P$ in einen Fällapparat $G$ gepumpt. Vor demselben befindet sich ein Laugenrührbottig $R$, in welchem die dem Wasser zuzusetzende Lauge in dem durch die Analyse gegebenen Mischungsverhältnisse vorbereitet wird und hierauf durch eine Pumpe $Z$ in einen vor dem Fällapparat befindlichen Vormischer eingeführt wird. Aus dem Fällapparat gelangt das Wasser in eine Filterpresse $F$ und fließt aus derselben gereinigt dem Hochbehälter $H$ zu, von wo es zum Betriebe entnommen wird. Bei der in Figur 239 dargestellten Anordnung ist noch ein größeres Klärbecken zwischen die Pumpe und das Filter eingeschaltet. Der Gang der Reinigung ist bei dieser Anordnung folgender.

Das Wasser läuft aus der Fabrik nach einer Sammelgrube $S$, gelangt von

Die aus den einzelnen Rahmen ablaufende Flüssigkeit fließt durch klei
am unteren Ende einer jeden Platte oder eines jeden Rahmens befindliche Hähn




Figur 240.

Figur 241,[1] in eine auf der ganzen Längsseite der Filterpresse befindlic
Sammelrinne ab. Die verschiedenen Formen der einzelnen Platten bei Kammerfilt

Katalog DEHNE, Filterpressen. 1902. p. 8.

pressen und Rahmenfilterpressen, aus welchen die Presse zusammengesetzt ist, nach Ausführung der Maschinenfabrik A. L. G. DEHNE in Halle a. S., ist aus den Figuren 241—247[1] zu ersehen. Alle Kammerfilterpressen sind mit einer zentralen Durchbohrung der Platten zum Zulaufe der Filterflüssigkeit zwischen die Platten versehen. Die Anordnung der Filtertücher für die beiden verschiedenen Systeme ist aus den folgenden Figuren[2] zu ersehen. In Figur 242 ist die Anordnung für eine Kammerpresse mit mittlerem Einlaufe, in Figur 243 für eine Rahmenpresse dargestellt. Bezeichnet *a* die Anzahl der Kammern einer Presse, so sind für eine Presse *a*—*l* ganze Tücher und halbe Tücher erforderlich, letztere für die Kopfstücke. Haben die Pressen seitliche Taschen, so sind noch ebensoviel Manschetten hierfür erforderlich. Über die Befestigung der Tücher gibt die genannte Firma folgendes an.

Die ganzen Tücher und Manschetten sind für die Platten, die halben Tücher und Manschetten sind für die beiden Kopfstücke bestimmt. Mit dem Überziehen fängt man bei dem festen Kopfstück an, nachdem man das bewegliche Kopfstück und alle Platten und Rahmen soweit als möglich nach hinten geschoben hat.

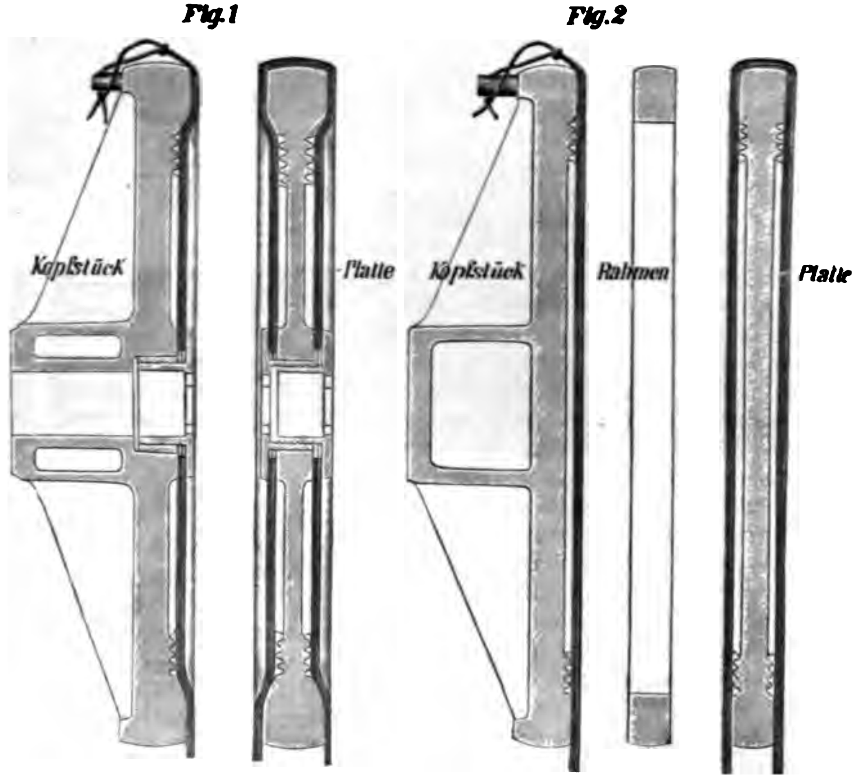
Ein halbes Tuch wird dann an dem festen Kopfstück an die Tuchnägel angebunden, siehe Figur 242. Haben die Pressen mittleren Eingangskanal, so haben die Tücher entsprechende Löcher und werden an denselben durch den Rand der Verschraubungen gegen die Platten abgedichtet, siehe Figur 242. Es ist darauf zu achten, daß die Ränder der Tücher bei dem Anziehen der Verschraubung keine Falten bilden, sondern glatt bleiben, damit eine gute Abdichtung erzielt wird.

Ist das halbe Tuch in dieser Weise an dem festen Kopfstück befestigt, so hängt man von oben ein ganzes Tuch über die erste Platte und befestigt dasselbe um das Loch mittels der Verschraubung wie vorher, siehe Figur 242. Die Tücher werden dann an den Plattenrändern glatt gezogen und die erste Platte wird fest gegen das Kopfstück geschoben. Haben die Pressen seitliche Taschen, so werden diese mit den Manschetten überzogen. An den Kopfstücken werden die halben Manschetten angebunden, siehe Figur 244, an den Platten werden ganze Manschetten übergestreift, siehe Figur 245. Das Überziehen der Tücher und Manschetten

Figur 241.

[1] Katalog DEHNE, Filterpressen. 1898. p. 11 u. 12. — [2] Ausführung DEHNE, Katalog. 1902. p. 6. Figur 1 u. 2.

geschieht natürlich zu gleicher Zeit. Man kann die Verschraubungen der Mittellöcher an den Platten auch vermeiden, wenn man Tücher zum Durchziehen nimmt. In diesem Falle sind immer zwei Tücher an dem Loche durch einen Schlauch verbunden; sie können also nicht von oben überhängt werden, sondern man muß das eine Tuch zusammendrehen, durch das Loch der Platten ziehen, dann hinter der Platte wieder ausbreiten und oben über der Platte mit dem anderen Tuche zusammenbinden, siehe Figur 246. Diese Art des Überziehens ist aber umständlich und wird daher selten gewählt. An den Kopfstücken muß natürlich die Befestigung durch Verschraubungen beibehalten werden. Bei den Rahmenpressen werden die Tücher nur übergehängt, siehe Figur 243. Nachdem nun die Presse in geschilderter Weise mit Tüchern überzogen ist, wird dieselbe durch die Verschlußvorrichtung fest zusammengezogen und ist dann zum Betriebe fertig.

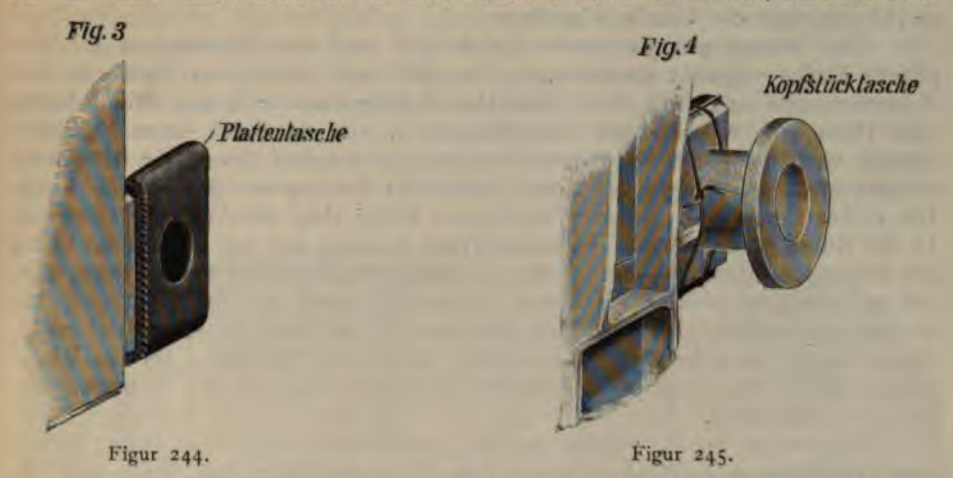



Figur 242. Figur 243.

Soll auf die Filtration noch ein Auslaugen erfolgen, d. h. sollen die in den gebildeten Filterkuchen eben noch vorhandenen Flüssigkeiten oder löslichen Bestandteile durch Wasser oder eine andere geeignete Flüssigkeit herausgezogen werden, so tritt dasselbe oder die betreffende Flüssigkeit durch geeignete Kanäle unter Druck in jede Kammer auf einer Seite hinter das Filtertuch ein, durchdringt dieses und den Kuchen unter Mitnahme der löslichen Bestandteile und wird auf der anderen Seite des Kuchens hinter dem Tuche abgeleitet. Der Gang dieser Auslaugung ist durch die obige Figur 241 verdeutlicht, bei welcher rechts und links je eine Platte in Ansicht gezeichnet und in der Mitte ein ideeller Schnitt durch sechs Platten geführt ist.

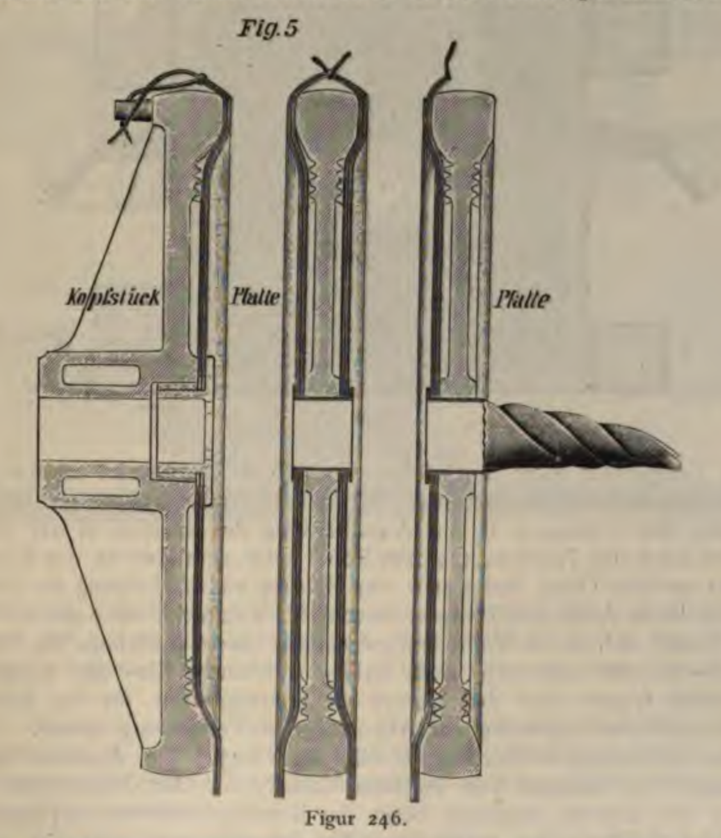
Vor Beginn der Auslaugung werden alle Hähne *i* geschlossen, und die

beiden Hähne *c*, welche an den Enden des durchgehenden Kanales *c* sitzen, geöffnet. Dann öffnet man das an dem Kanale *b* befindliche Ventil, durch welches




Figur 244. Figur 245.

das zum Auslaugen bestimmte Wasser oder eine andere Flüssigkeit eintritt. Von diesem Kanale tritt das Wasser durch einen in der Schnittfigur sichtbaren kleinen



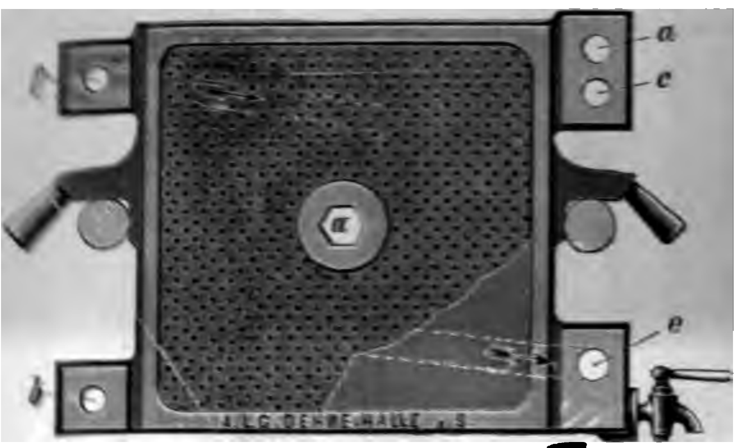

Figur 246.

Kanal, siehe Platte *1*, *3*, *5*, nach dem Inneren, also in die Kammer, und zwar hinter das Tuch, steigt in den Kannelierungen hoch und verdrängt vor sich die Luft, welche durch den oben befindlichen kleinen Kanal aus der Kammer nach

[illegible] und durch die Hähne *c* nach außen entweicht. Tritt aus diesen [illegible] Wasser aus, so ist die Presse entlastet und diese Hähne werden auch [illegible] und die Ventile *d* geöffnet.

[illegible] Wasser tritt jetzt unter Druck und muß den Filterkuchen auf der [illegible] gerecht durchdringen, sammelt sich hinter dem Tuche in der [illegible] und fließt durch einen kleinen Seitenkanal oben aus, siehe Schnitt [illegible] nach dem Sammelkanale *d*, von da durch einen Kontroll- [illegible] nach der Meßrinne. Der Kontrollapparat hat den Zweck, ein Aräometer [illegible], an welchem man den Gehalt des Auslaugeertrages ablesen kann. [illegible] durch einen Schieber abgesperrte Rinne fängt das Auslaugewasser auf [illegible] ist eine Skala angebracht. Man braucht also nur einmal den Gang [illegible] durch das Aräometer zu kontrollieren und beobachtet dabei, wie- [illegible] sich in der Rinne ansammelt, wenn der Auslaugeprozeß bis [illegible] Grade vorgeschritten ist. Es ist dann für später nur nötig, [illegible] anzugeben, die Auslaugung solange zu betreiben, bis die Rinne [illegible] an den bestimmten Teilstrich gefüllt ist, und man hat denselben Er- [illegible] Umlaugung.

[illegible] solche Stoffe, welche nur in geschmolzenem Zustande filtriert [illegible] z. B. Wachs, Cerosin oder für Flüssigkeiten, aus denen sich bei




Figur 247.

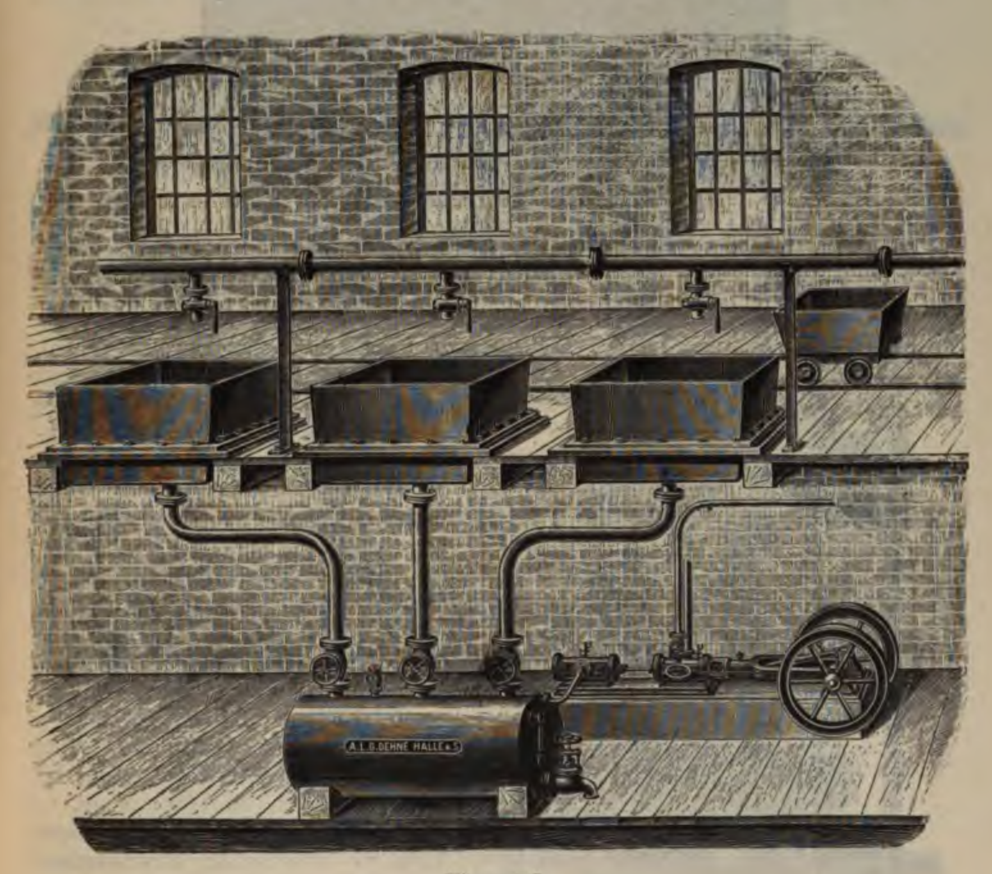
[illegible] Temperatur Salze abscheiden würden, ist, wie bereits erwähnt, bei der [illegible] eine Heizung anzuwenden. Bei anderen Stoffen, welche nur bei niedriger [illegible] fest werden, z. B. zur Ausscheidung des Stearins in der Margarine- [illegible] oder des Paraffins aus dem Rohöl oder zum Zwecke der Klärung von [illegible] und anderen Ölen, findet statt der Heizung eine Abkühlung der Filterpresse [illegible] Für beide Arten von Pressen, sowohl für Kammer-, als auch für Rahmen- [illegible], lassen sich beide Methoden anwenden, indem innerhalb der Platten und [illegible] Kanäle angebracht sind, welche mit einem Ein- und Ausgangsrohre [illegible] heiße Wasser oder den Dampf zur Heizung bezw. für das kalte Wasser [illegible] gekühlte Salzlösung zur Abkühlung in Verbindung stehen.

[illegible] Ausführung solcher Platten zeigt Figur 247.[1] Der Anschluß der Kanäle [illegible] Kammer zu Kammer, von welchem Kanal *a* für den Eintritt des Dampfes [illegible] für den Austritt desselben bezw. des Kondensationswassers vorgesehen ist, [illegible] bei Kühlung der umgekehrte Weg eingeschlagen wird, ist gegen die [illegible] vollständig abgedichtet, so daß die zu filtrierende Masse nicht mit

[1] [illegible] Katalog Dehne [illegible]

dem Heiz- bezw. Kühlmittel in Verbindung kommen kann, da das Heizmittel bezw. Kühlmittel nur in den Zwischenräumen zwischen den geriffelten Platten und der mittleren, mit zahlreichen Löchern versehenen Platte zirkuliert.

Eine besondere Art von Filteranlagen oder Filterapparaten bilden die Vakuumfiltrierapparate, auch Nutschapparate oder Saug- oder Extraktionsfilter genannt. Dieselben bestehen (Figuren 248 und 249, Tafel 37 und 38, Katalog DEHNE 1902) aus einem offenen Oberkasten, welcher die zu filtrierende Masse aufnimmt, und einem kräftigen, geschlossenen Unterkasten, beide getrennt durch einen Rost, welcher auf einem durchlochten Bleche ein Filtertuch trägt.




Figur 248.

Aus dem Unterkasten wird durch eine Luftpumpe die Luft abgesogen, so daß durch den Druck der Atmosphäre die Flüssigkeit durch den Filter gedrängt wird, während sich die festen Bestandteile in dem Oberkasten ansammeln.

Die Apparate müssen mit einem tiefer gelegenen Sammelgefäße verbunden werden, an welches die Luftpumpe angeschlossen ist. Man kann an dieses Sammelgefäß beliebig viele Apparate anschließen, wonach sich die nötige Größe derselben bemißt.

Die Vakuumfilter werden am besten möglichst hoch aufgestellt, wenn dieselben einen großen Unterkasten haben, der durch eine Pumpe fortwährend entleert werden soll. In diesem Falle soll die Pumpe nicht weniger als 3 m unterhalb des Bodens des Apparates stehen.

Bei zeitweiliger Entleerung ist nur Rücksicht auf genügendes Gefälle des Ablaufrohres zu nehmen und Sorge zu tragen, daß der Wasserstand nicht bis zum Saugrohre der Luftpumpe steigt.



Figur 249.

Bei der Anlage mehrerer Apparate, was für größere Betriebe stets vorzuziehen ist, sind solche mit kleinen Unterkästen und einem Sammelgefäß zu empfehlen.



Figur 250.

Die Vakuumfilter eignen sich ganz besonders zur Filtration solcher Flüssigkeiten, welche entweder grobkörnige oder kristallinische Niederschläge enthalten oder aus denen auskristallisierte Salze ausgeschieden werden sollen.

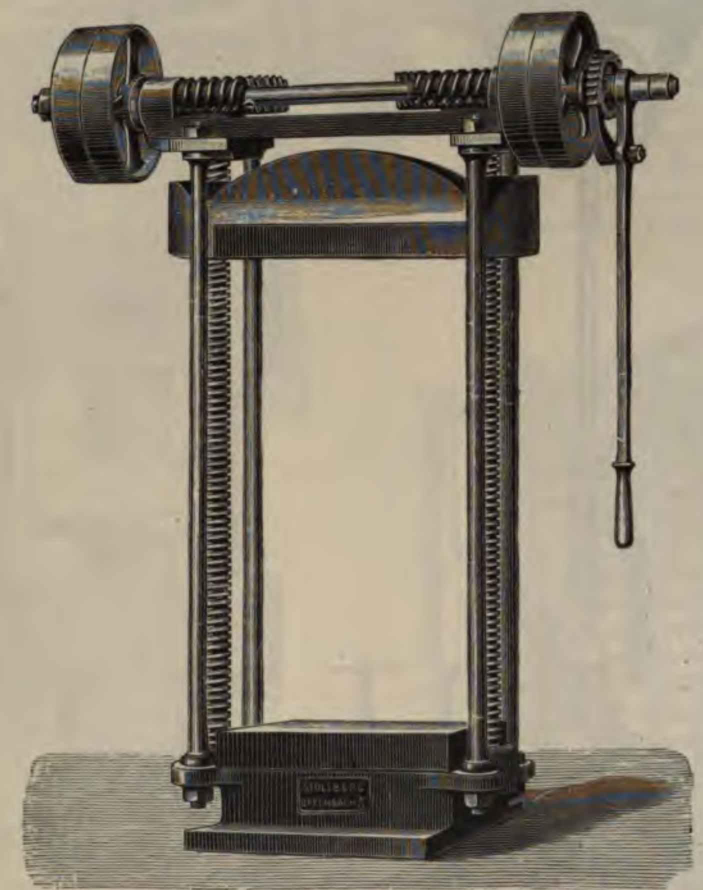
Sie dienen also in vielen Fällen als vorteilhafter Ersatz der Zentrifugen.

Die zu filtrierende Flüssigkeit wird einfach in den Oberkasten, am besten in einem brauseartig verteilten Strahl, eingeleitet und die festen Bestandteile häufen sich darin bis zu einer Höhe von 700 mm an.

Durch Aufsprengen von Wasser kann die Mutterlauge ausgewaschen und durch Nachziehen von Luft die Salzmasse getrocknet werden.

Dem gleichen Zwecke, wie die vorgenannten Trennapparate, die Filteranlagen und Filterpressen, dienen die folgenden Maschinen, welche namentlich dann Anwendung finden, wenn es sich um die Gewinnung von Flüssigkeiten aus festen Körpern oder die Herstellung von Formstücken aus teigigen Massen handelt, nämlich die mechanischen und hydraulischen Pressen. Zum Ausscheiden der Flüssigkeiten aus teigigen Massen werden dieselben in Tücher eingeschlagen und

schichtenweise, durch Eisen- oder Stahlplatten getrennt, unter die Presse gebracht. Die beim Pressen ablaufende Flüssigkeit sammelt sich in einer Rinne der untersten Platten und fließt von hier ab. Zwei Ausführungen solcher mechanischen Pressen sind in den Figuren 250 und 251 nach Ausführung der Firma H. F. Stollberg in Offenbach abgebildet. Die erstere zeigt eine einfache Schraubenpresse, in Verbindung mit einem Handhebel, bei welcher zunächst die Abwärtsbewegung der Druckplatte bei aufgelöster Schnecke durch direktes Drehen an dem Schneckenrade, sodann nach Einrücken der Schnecke behufs Erzielung einer großen Druckwirkung durch Drehen des Hebels auf der Schneckenwelle er-

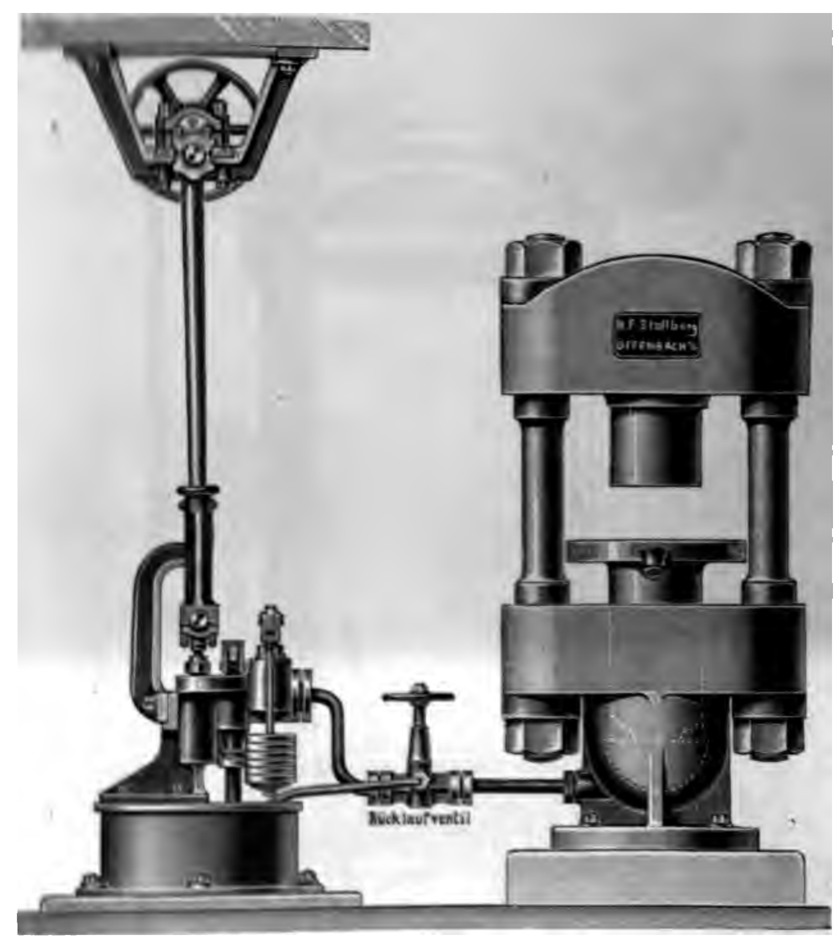


Figur 251.

folgt. Das Heben der Druckplatte nach erfolgter Pressung geschieht durch Rückwärtsdrehen des Schneckenrades nach ausgelöster Schnecke.

Mittels dieser Pressen kann ein Druck von 15—30000 kg erzeugt werden. Bei der zweiten Ausführung erfolgt die Auf- und Abwärtsbewegung der Druckplatte durch das Vorgelege, welches durch endlose Schrauben und entsprechende Räder die Bewegung auf die zu beiden Seiten der Pressen liegenden Gewindespindeln überträgt. Durch ein Schaltwerk mit einem Hebel kann zum Schlusse nach ausgerücktem Transmissionsantriebe der Druck von Hand noch beträchtlich gesteigert werden. Indessen werden diese Pressen auch nur für Drücke von 18—36000 kg ausgeführt. Handelt es sich um noch größere Drücke, so finden die hydraulischen Pressen Anwendung, wie eine solche gleichfalls nach

Ausführung der vorgenannten Firma in Verbindung mit einem, durch ein besonderes Vorgelege angetriebenen Pumpwerke, in Figur 252 dargestellt ist. Der Betriebsdruck derselben beträgt 300 Atm., wodurch ein Gesamtdruck von im Maximum 199000 kg zwischen den beiden Preßplatten ausgeübt werden kann. Wie ersichtlich, ist der untere bewegliche Stempel mit einer Sammel- und Ableitung für die ausgepreßte Flüssigkeit versehen. Die Anwendung dieser Pressen ist eine außerordentlich vielseitige, u. a. z. B. zum Auspressen des Öles aus Ölsamen in Ölfabriken, des Öles aus Nußfrüchten, Palmenkernen



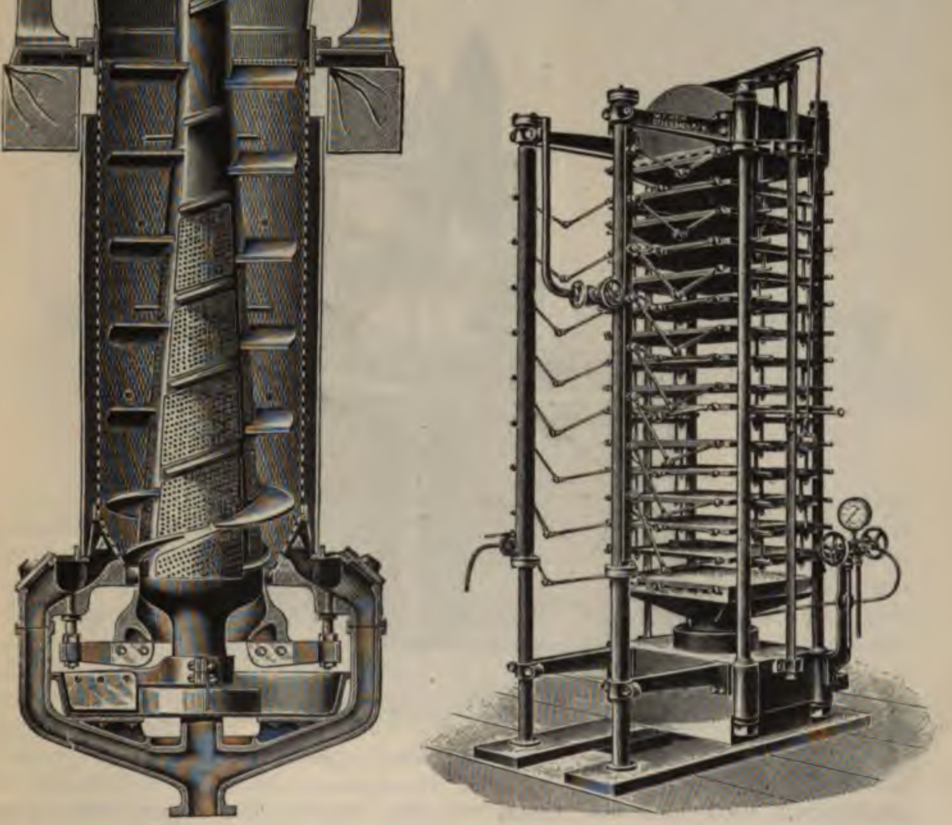

Figur 252.

usw., ferner in der Sprengstoffindustrie zum Pressen der Pulvertabletten und Patronen, in der Zelluloidindustrie zum Pressen von Formstücken aller Art zwischen mit Dampf geheizten Platten, in der Gummiindustrie ebenfalls zum Pressen in Formen und Auspressen von Schläuchen aus Mundstücken usw. In der Zuckerindustrie endlich finden Schraubenpressen vielfache Anwendung zum Auspressen der Schnitzel, als sogenannte Schnitzelpressen, wie eine solche Ausführung in Figur 253 der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt zum Auspressen von Diffusionsrückständen von Zuckerrüben abgebildet ist.[1] Die Presse ist mit einer mittleren nach unten erweiterten Spindel versehen, welche

[1] D. R. P. Nr. [illegible]

mit einem Durchlaßsieb für die Flüssigkeit versehen ist, während die außen durch das Mantelsieb abfließende Flüssigkeit in einer ringförmigen Rinne gesammelt und nach unten abgeführt wird. Der Einwurf der zu pressenden Rückstände erfolgt am oberen Ende der Presse.

Handelt es sich zum Pressen von Gegenständen, welche während des Pressens gleichzeitig erwärmt werden sollen, wie dies namentlich in der Gummi-, Kautschuk- und Zelluloidindustrie häufig der Fall ist, so finden hydraulische Heizpressen, sogenannte Etagenpressen Anwendung, wie eine solche Ausführung der Firma W. F. Heim, Offenbach a. M., in Figur 254 dargestellt ist. Sämtliche Platten, welche



Figur 253. Figur 254.

zwischen dem beweglichen Preßkolben und der oberen Deckplatte angeordnet sind, stehen durch Kniehebelrohre mit der Dampfzu- und Ableitung in Verbindung, so daß dieselben vom frischen Heizdampf durchströmt werden können, während das Kondenswasser an der anderen Seite ablaufen kann. Zwischen

die einzelnen Platten werden die zu pressenden Pakete, Formen, Preßstücke usw. eingelegt und hierauf die Dampfleitung angestellt, die Kondenswasserableitung geöffnet und durch Aufdrehen des Druckwasserventiles der im Unterteile der Presse befindlichen Preßkolben zur Hebung gebracht. Die Führung der Preßplatten erfolgt durch vier den Deckel der Presse tragende, aus Schmiedeeisen oder Stahl hergestellte Säulen. Selbstverständlich wird auch die auf dem Preßkolben sitzende unterste Platte, sowie der Deckel oder das Kopfstück der Presse durch den Frischdampf mitgeheizt. Wie ersichtlich schließen sämtliche Gelenkrohre an ein gemeinschaftliches vor der Presse befindliches, mit der Dampfleitung verbundenes stehendes Verteilungsrohr an. In gleicher Weise erfolgt durch ein Sammelrohr der Abfluß des Kondenswassers.

## C. Die Zentrifugen.

Dieselben beruhen auf dem Prinzipe, daß Gemische von festen und flüssigen Körpern, also Lösungen von ersteren in letzteren mit Hilfe der Zentrifugalkraft voneinander getrennt werden, wobei die festen Teile im Innern einer mit großer Geschwindigkeit rotierenden Trommel zurückgehalten werden, während die Flüssigkeit durch ein die Trommel rings umgebendes feinmaschiges Sieb aus-

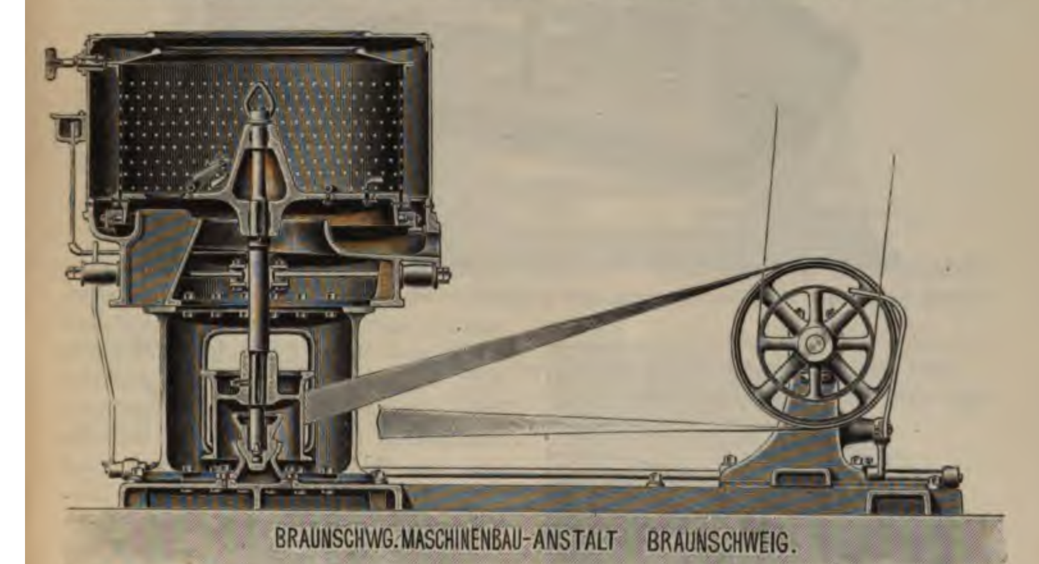



Figur 255.

geschleudert wird und von einem dasselbe umgebenden Mantel oder einer Sammelrinne aufgefangen wird. Die einfachsten Zentrifugen sind mit einem oberen Antriebe durch Reibungsräder versehen, und ist hierbei die Trommel der Zentrifuge nur von der einen Hälfte des Umfanges aus zugänglich. Eine derartige Ausführung zeigt Figur 255 der Firma Stollberg in Offenbach a. M. Durch eine vermittelst eines Handrades und einer Schraubenspindel verstellbare Riemengabel kann der Transmissionsriemen von einer losen auf eine feste

Riemenscheibe verschoben werden, welche auf der horizontalen Welle aufgekeilt ist und am vorderen Ende eine kegelförmige Reibungsscheibe trägt. Die letztere wirkt auf eine zweite auf der Zentrifugenspindelwelle befindliche Reibungsscheibe, durch deren Drehung die Spindel und mit ihr die Trommel der Zentrifuge in rasche Umdrehung versetzt wird. Die Beschickung und Entleerung dieser Zentrifuge erfolgt von oben aus.

Um jedoch die Zentrifugen von allen Seiten zugänglich machen zu können, werden dieselben in neuerer Zeit fast ausschließlich mit unterem Antriebe ausgeführt, wobei ein gekreuzter Riemen von einer liegenden auf die stehende Spindelwelle der Zentrifuge treibt. Eine solche Ausführung der Braunschweigischen Maschinenbauanstalt in Braunschweig zeigt Figur 256. Auf der Spindelwelle, welche unten in einem Kugellager drehbar gelagert ist, sitzt zunächst die Antriebriemenscheibe und am oberen Ende die eigentliche Trommel, welche aus

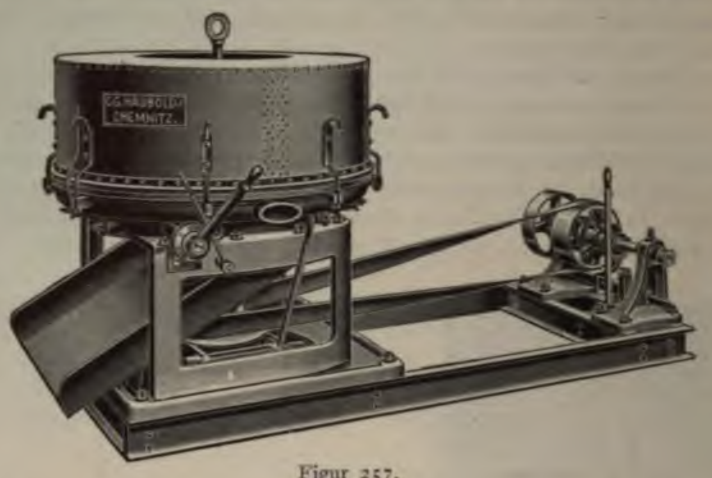



Figur 256.

einer aus Gußeisen hergestellten Bodenplatte mit Entleerungsklappen und einem zylindrischen durchlöcherten Siebmantel besteht. Eine zweite Lagerung der Spindel findet weiter oberhalb zwischen der Bodenplatte und der Riemenscheibe durch eine, mittelst vier oder sechs Zugstangen gehaltene Führungsbüchse statt. Um eine gewisse Nachgiebigkeit der Zentrifugenwelle beim Anlassen zu ermgölichen, sind diese Zugstangen am äußeren Ende durch Gummipuffer oder Federn elastisch gelagert. Die untere Entleerung der Zentrifuge erfolgt in eine ringsumlaufende Rinne, aus welcher ein seitlicher Ablauf die gegen den äußeren Schutzmantel geschleuderte Flüssigkeit abfließen läßt, während durch Öffnen der Klappen die ausgeschleuderte, feste Masse durch einen besonderen im Gestell der Zentrifuge vorgesehenen Kanal ebenfalls nach unten abgelassen werden kann.

Eine andere Ausführung einer gleichfalls nach unten entleerenden Zentrifuge zeigen die Figuren 257 und 258 in Ansicht und teilweisem Schnitt nach Ausführung der Firma C. G. Haubold jr. in Chemnitz. Wie aus letzterem hervorgeht, ist der Siebrand *C* mit einer **U**-förmigen Eisenrinne *U* umgeben, welche über den Mantel des unteren Teiles der Zentrifuge läuft und die abfließende Flüssigkeit in einen Ringkanal *S* leitet, aus welchem sie durch ein in der Mitte

der Figur 257 sichtbares elliptisches Abflußrohr abgeführt wird. Zur Entleerung der trockenen Masse ist die Bodenplatte der Zentrifuge mit segmentförmigen Ausschnitten *l* versehen, welche während des Betriebes von einem Schieber




Figur 257.

bedeckt sind, während nach erfolgtem Stillsetzen der Zentrifuge durch Drehen dieses Schiebers die beiden einander gegenüberliegenden Öffnungen frei gegeben werden, worauf die feste Masse auf eine schräg nach unten führende Abfuhrrinne fällt, welche in der Ansicht Figur 257 links dargestellt ist. Bei einer anderen Ausführung derselben Firma befindet sich am Boden der Zentrifuge eine dichtschließende metallische Haube. Dieselbe wird nach erfolgtem Stillstand der Zentrifuge etwas gesenkt, so daß das Schleudergut durch den entstehenden ringförmigen Spalt nach unten abfallen kann.

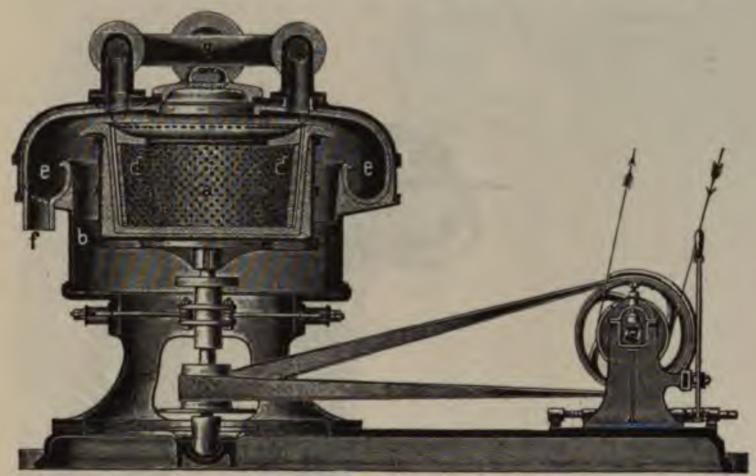



Figur 258.

Für die Verarbeitung von sauren Massen, welche mit irgendwelchen Metallen nicht in Berührung kommen sollen, werden Zentrifugen angewandt, deren Schleudertrommel aus glasiertem Steinzeug hergestellt sind, während alle übrigen mit der Säure in Berührung kommenden Teile gleichfalls mit Steinzeug bekleidet sind. Eine solche Zentrifuge nach Ausführung der Firma Gebr. Heine in Viersen zeigt Figur 259. In derselben ist *a* die eigentliche Schleudertrommel, *b* der Schutz- oder Panzermantel aus Stahlblech, *c* die Mündungen der in der Steinzeugwand enthaltenen aufrechtgehenden Kanäle, welche aus Figur 260 deutlich zu ersehen sind, die den einsetzbaren und auswechselbaren Laufkessel dieser Zentrifuge in zwei verschiedenen Ansichten widergibt. Die aufrecht-

gehenden Kanäle stehen durch zahlreiche Bohrungen *d* mit dem Innern der Trommel in Verbindung. Über den gekrümmten Rand der Trommel fließt die in den Kanälen aufsteigende, aus den Löchern *c* austretende Säure in eine ringförmige Mulde *e*, aus welcher sie durch den Rohreinsatz *f* abfließt.

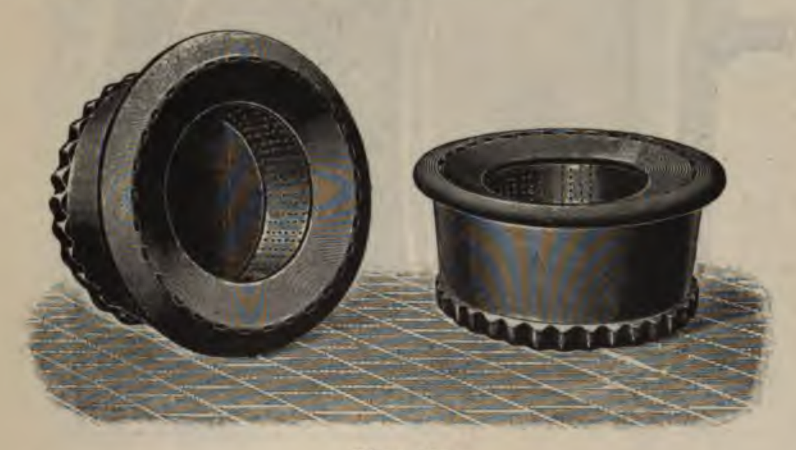
Die Zentrifuge ist am oberen Ende durch einen abhebbaren Deckel ver-




Figur 259.

schlossen und außerdem mit einem Rohrsystem *g* verbunden, welches zum Absaugen der beim Zentrifugieren sich etwa entwickelnden Dämpfe dienen kann.

Wo solche Dämpfe nicht auftreten, kann die Zentrifuge oben offen ausgeführt werden, so daß nur die Rinne vorhanden ist.

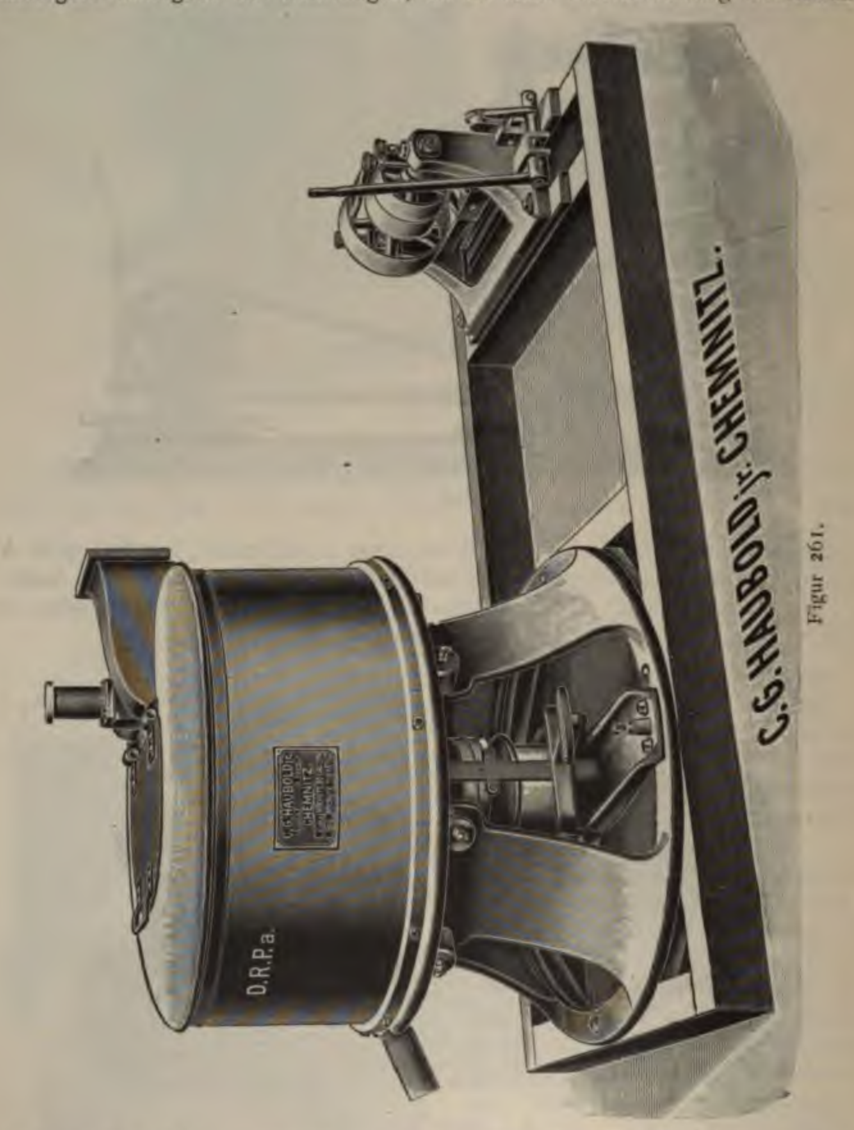


Figur 260.

Eine etwas andere konstruktive Ausbildung dieser Tonzentrifugen zeigt die Anordnung der Firma C. G. HAUBOLD jr. in Chemnitz, welche namentlich als Nitrirzentrifuge Anwendung findet, Figuren 261 und 262, in Ansicht und Schnitt. Die Zufuhr der auszuschleudernden Lösung erfolgt durch ein nahe am oberen Rande der Trommel mündendes Einflußrohr. Der Abfluß der ausgeschleuderten Flüssigkeit geschieht durch die Siebkanäle der Tontrommel hindurch in einen Ringraum, mit einem durch ein kleines Kugelventil verschlossenen Abflußstutzen, von

wo dieselbe in einem die ganze Zentrifuge umgebenden, gleichfalls aus Ton hergestellten kugelförmigen Mantel abfließt. Am Deckel befindet sich außerdem ein Abzugsstutzen für die entwickelten Gase und Dämpfe, sowie ein verschließbarer Deckel zum Ausschaufeln des Schleudergutes nach beendigtem Prozeß.

Von großer Wichtigkeit ist die Bemessung der richtigen Tourenzahl und Umlaufgeschwindigkeit der Zentrifugen, da bei einer Überschreitung derselben die



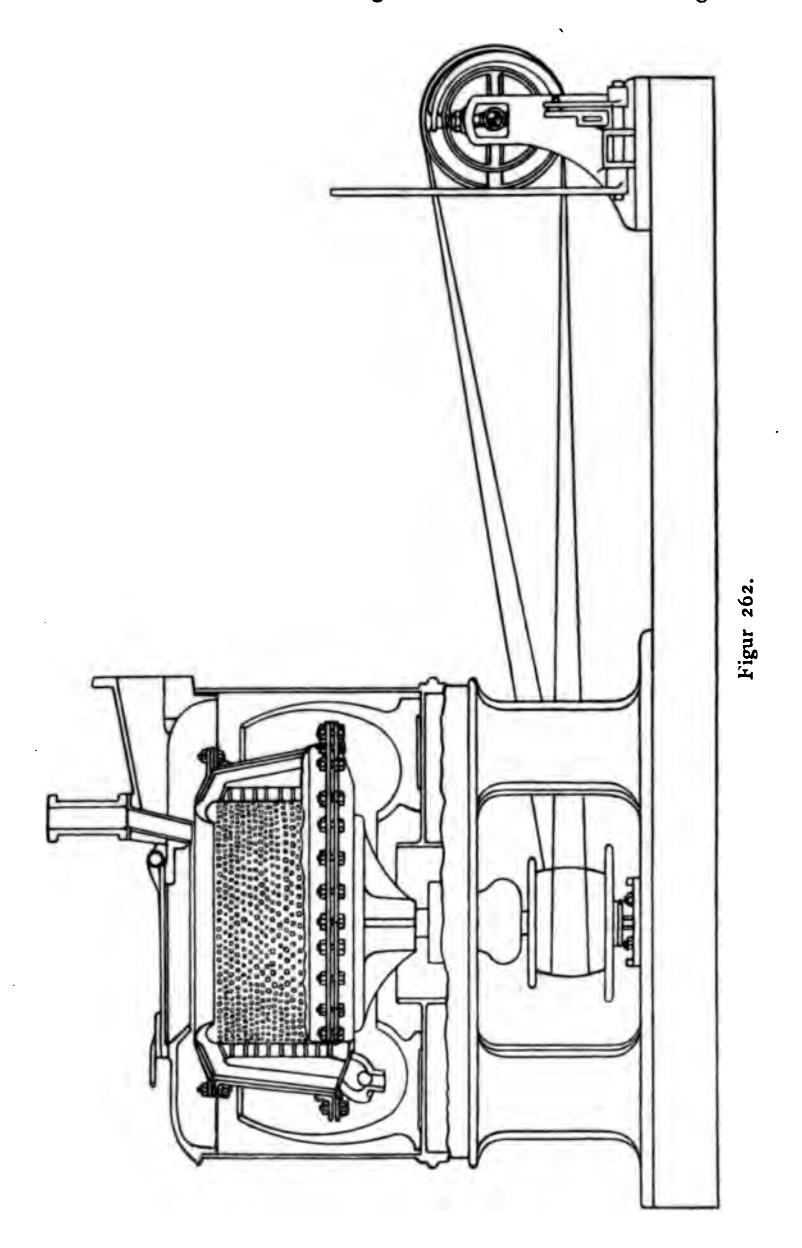
Figur 261.

Gefahr einer Explosion oder Zertrümmerung der Zentrifuge und schwerer hierdurch verursachter Unglücksfälle besteht. Zu diesem Zwecke schreibt die Unfallberufsgenossenschaft der chemischen Industrie in § 64u ihrer neuesten Unfallverhütungsvorschriften folgendes vor:

„Bei Zentrifugen soll die größte zulässige Belastung und Tourenzahl auf einem Schilde sichtbar angegeben sein. Zentrifugen mit eigenem Motor sind mit Geschwindigkeitsmesser zu versehen, auf welchem die größte zulässige Geschwindigkeit markiert ist.

Der Außenmantel der Zentrifuge muß aus zähem Material — Schmiede-
ien, Kupfer oder Stahl — hergestellt sein."

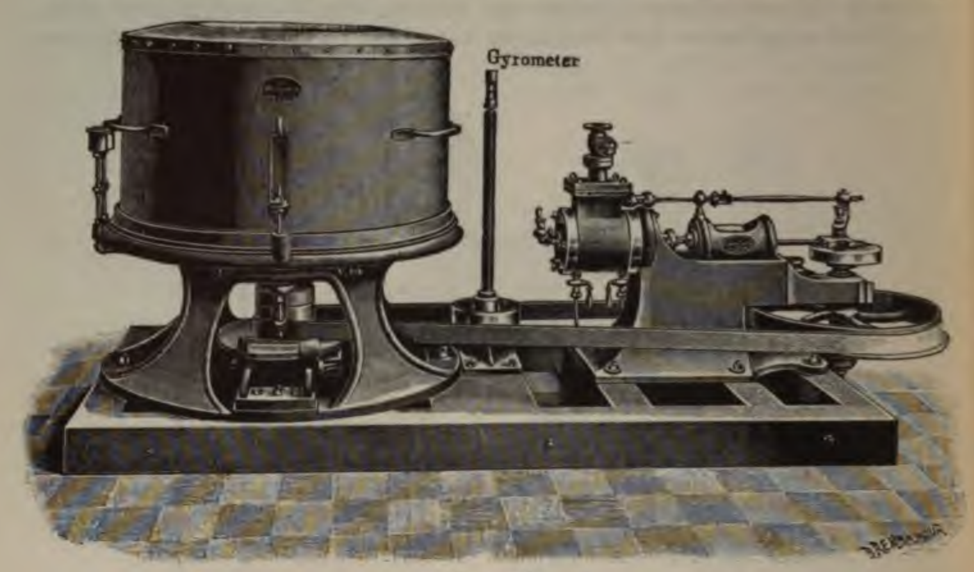
Um dieser Bedingung gerecht zu werden, hat die vorgenannte Firma
:BR. Heine in Viersen ihre Zentrifugen mit einem Geschwindigkeitsmesser



Figur 262.

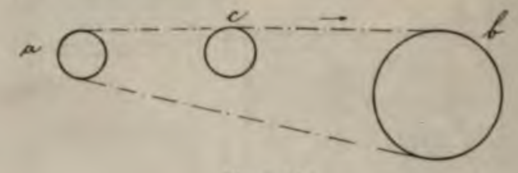
rsehen, welcher einerseits die Tourenzahl der Zentrifuge immer erkennen läßt
d andrerseits direkt von dem die Zentrifugen antreibenden Riemen bewegt wird.
e Ausführung einer solchen Zentrifuge mit direktem Dampfantrieb und Geschwin-
keitsmesser, einem Braunschen Gyrometer, zeigt Figur 263. Wie aus Figur 264
rvorgeht, erhält die Riemenscheibe des Geschwindigkeitsmessers den gleichen
ırchmesser, also auch dieselbe Tourenzahl, wie die Trommelachse der Zentrifuge.

Da die Berührung zwischen dem Geschwindigkeitsmesser und dem Treibriemen in dem ziehenden Teil des Riemens stattfindet, *a, c, b,* so ist infolge




Figur 263.

des festen Anliegens des Riemens an der Riemenscheibe des Gyrometers ein Gleiten so gut wie ausgeschlossen und bei normalen Betriebe, also nach dem




Figur 264.

Erreichen des Beharrungszustandes, eine Umdrehung des Geschwindigkeitsmessers mit der gleichen Tourenzahl der Trommelachse gesichert.

### D. Trennvorrichtungen von festen und gasförmigen Körpern.

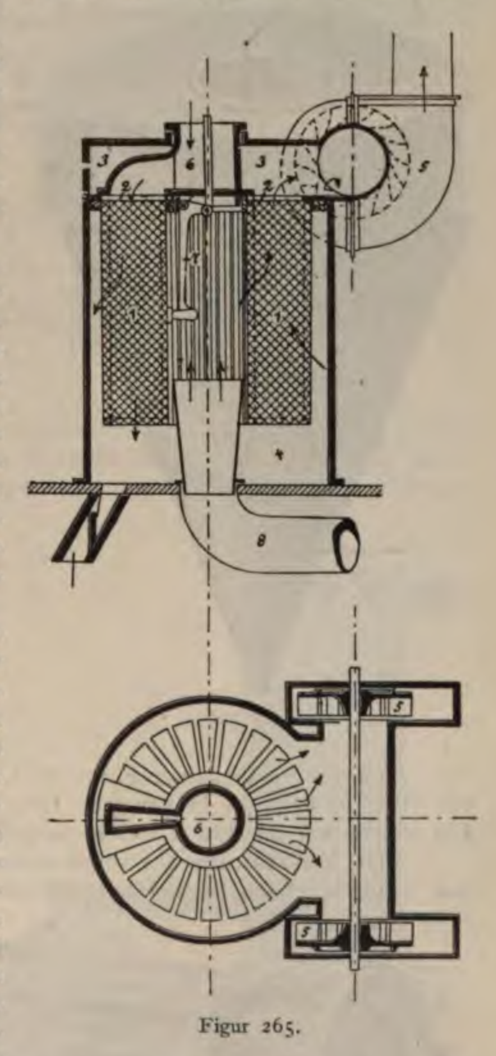
Die diesen Vorrichtungen zugewiesene Aufgabe besteht fast ausschließlich darin, die in vielen Betrieben der chemischen Industrie abgesaugte, verunreinigte Luft von mitgeführten festen Körperteilchen, Staubteilchen zu befreien, also diese Luft vor dem Austreten in die Atmosphäre wieder zu reinigen und auch die von der Luft mitgeführten feinen Teile wieder zu gewinnen, wenn es sich um wertvolle Produkte handelt.

Häufig ist ferner die Aufgabe zu lösen, aus brennbaren Gasen die mitgerissene Asche und Staubteile abzuscheiden, wie z. B. bei der Reinigung der aus den Koksöfen und den Hochöfen der Eisenhüttenindustrie abgeführten, zu weiterer Verwendung in Dampfkesselfeuerungen und insbesondere in Wärmekraftmaschinen bestimmten Gase. Im letzteren Falle sind die ausgeschiedenen festen Teile zu einer weiteren Verwendung nicht geeignet. Ganz allgemein bezeichnet man also die Vorrichtungen zum Trennen fester und gasförmiger Körper als Staubabscheidungsvorrichtungen.

Dieselben können entweder die Abscheidung im trocknen Zustande oder unter gleichzeitiger Anfeuchtung des auszuscheidenden Staubes bewirken.

Die Möglichkeit einer vollkommenen Staubabscheidung ist für eine große Anzahl von Betrieben von größter Bedeutung, da einmal die Belästigungen durch den Staub, speziell wenn es sich um giftige Stoffe handelt, gesundheitsgefährlich wirken können, und andererseits der Staub mancher Rohprodukte, z. B. feiner Mehlstaub, Kohlenstaub, die Ursache gefährlicher Explosionen bilden kann. Am häufigsten tritt die Staubbildung in allen jenen industriellen Anlagen ein, welche sich mit der Zerkleinerung fester Körper befassen, also in Mühlen für Getreide und andere Nahrungsstoffe, beim Vermahlen von Farbhölzern, Farbstoffen, Kohlen, Kalk, Gips, Zement, künstlichem Dünger, chemischen Produkten usw.

Zur Abscheidung im trocknen Zustande kann man sich entweder solcher Abscheidevorrichtungen bedienen, bei welchen die Staubluft durch dünne Gewebe, Filtertücher hindurchgedrückt oder gesaugt wird und hierbei den größten Teil des mitgerissenen Staubes abgibt, oder solcher Abscheidevorrichtungen, bei welchen die Luft lediglich durch eine Verringerung ihrer Geschwindigkeit im Inneren eines Sammelgefäßes die mitgeführten feinen Teilchen ausscheidet.



Figur 265.

Eine Ausführungsform der ersteren Art zeigt Figur 265, einen Staubfänger für Saugluft der Firma Eisenwerk vorm. Nagel & Kaemp, A.-G. in Hamburg. Derselbe besteht aus einem allseitig mit großen abnehmbaren Türen versehenen in Eisen oder Holz konstruierten Gehäuse 3, 4, in welchem ein sternförmig gebildeter Filterkorb 1 an der Zwischenwand 2 aufgehängt ist. Die staubhaltige Luft wird von unten zentral durch das Rohr 8 eingeführt, verteilt sich radial in die Zwischenräume zwischen den Filterzellen und wird durch die an den Wänden derselben befindlichen Filtertücher aus Flanell oder dergleichen filtriert. Die gereinigte Luft steigt sodann im Innern der Zelle in den oberen Teil des Gehäuses und von da durch die beiden Exhaustoren 5 ins Freie. Der im unteren Teile des Gehäuses zurückgehaltene Staub fällt, soweit er nicht an den Zellenwänden zurückgehalten wird, zu Boden, und wird durch eine Schnecke oder ein Rührwerk oder durch einen im Vertikalschnitt dargestellten, zeitweilig geöffneten Schieber abgeführt.

Die Reinigung der Filterzellen von dem äußerlich anhaftenden Staube erfolgt periodisch durch einen Gegenluftstrom sowie mit Hilfe eines im Gehäusedeckel drehbar (zentrisch zum Filterkorb) aufgehängten Krümmers 6, dessen untere Öffnung

genau der Öffnung einer Filterzelle entspricht. Durch diesen oben offenen Krümmer wird ein Strom frischer, reiner Luft in das Innere der Zelle geleitet und durch die Zellenwände hindurchgetrieben; gleichzeitig klopft ein im Innern des Filterkorbes aufgehängter Hammer 7 gegen die Wand dieser Zelle, so daß dieselbe gut gereinigt wird.

Durch einen von der Exhaustorachse angetriebenen Mechanismus wird bewirkt, daß der erwähnte drehbare Krümmer und gleichzeitig der Abklopfhammer in bestimmten Zeitinterwallen um je eine Zelle vorrückt, so daß eine Zelle nach der anderen der Wirkung des Exhaustors entzogen, dagegen mittels Gegenluftstrom und Klopfwerk vom anhaftenden Staub gereinigt wird.



Figur 266.

Bei den Staubabscheidern des zweiten Systemes, deren Hauptrepräsentant der sogenannte Zyklon ist, wird in den oberen weiten Teil eines Blechtrichters, Figur 266, der mit Staub erfüllte Luftstrom so eingeleitet, daß er am inneren Umfange des Trichters rasch kreisen muß. Der Staub tritt aus dem unteren engen Abfallrohre heraus, während die Luft nahezu entstäubt aus der größeren Öffnung im Deckel entweicht.

Der Zyklon ist zwar nicht imstande, eine so vollkommene Staubausscheidung zu bewirken, wie der Staubfänger für Saugluft. Wo es indessen nicht darauf ankommt, einen Teil des feinsten Staubes mit der Luft ins Freie entweichen zu lassen oder wo es sich um die Ausscheidung gröberer, fester Teile handelt, da wird der sehr einfache Apparat mit Nutzen verwandt.

Von der vorgenannten Firma wird dieser Staubabscheider in Durchmessern von etwa 1—2 m, in Höhen von 1,7—3,2 m und Einströmungsöffnungen von 152 × 254 mm bis 336 × 559 m ausgeführt.

Eine Verbesserung des vorgenannten Apparates strebt der Staubabscheider von THOMPSON[1] an, bei welchem der obere, zylindrische Teil ebenfalls mit einem tangential eintretenden Luftzuführungskanale versehen ist, an welchen sich nach unten ein kegelförmiger Sammeltrichter anschließt. Der Unterschied beider Konstruktionen besteht jedoch in der Anwendung einer Scheidewand und eines auf derselben angebrachten, mit der Spitze nach oben gekehrten, mit kleiner Austrittsöffnung versehenen Kegels. Durch diese Anordnung wird beabsichtigt, die kreisende Luft in ihrer Bewegung zu hemmen, durch das Aufprallen derselben gegen die feste Wand und

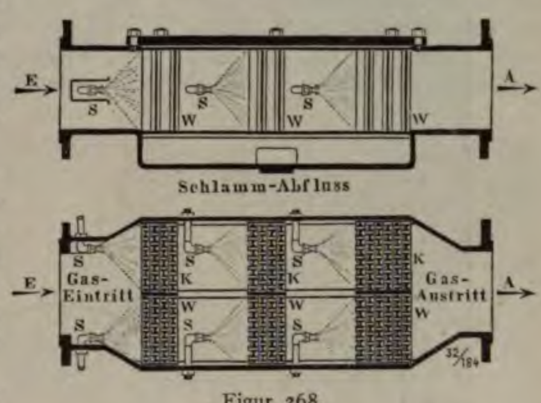


Figur 267.

[1] Engl. Patent 22957. 1900.

die hierdurch bewirkte Geschwindigkeitsabnahme ein besseres Ausscheiden des Staubes zu bewirken, sowie durch den Mantel eine saugende Wirkung nach unten zu bewirken, indem die durch die kleine Öffnung austretende Luft saugend auf die unter dem Kegel befindliche gereinigte Luft wirken soll.

Es ist nicht bekannt, ob die Leistung dieses Apparates den wesentlich einfacheren Zyklon sowohl hinsichtlich der Menge des abgeschiedenen Staubes, als auch hinsichtlich der Reinheit der aus demselben abziehenden Luft im Betriebe übertroffen hat, da keinerlei Versuchsergebnisse über die Leistungsfähigkeit dieses Apparates bekannt sind.

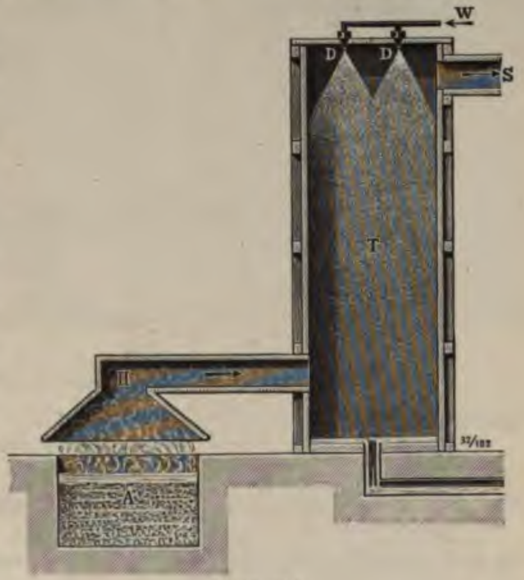



Figur 268.

Die Ausführung eines Apparates zur Abscheidung von Staub oder auch von flüssigen Beimengungen aus gasförmigen Körpern Luft, Gasen, Dämpfen usw. der Firma Gebr. Körting, A.-G., in Körtingsdorf bei Hannover zeigen die Figuren 267—268.

Die Ausscheidung der Fremdkörper geschieht dadurch, daß die Gase und Dämpfe beim Durchströmen des Apparates auf die in großer Zahl angebrachten eigentümlich geformten Widerstände stoßen, die entweder durch das mitgeführte Wasser oder durch eigens dazu eingebaute Streudüsen feucht gehalten werden.

Beim Aufstoßen auf diese in mehreren Reihen hintereinander angeordneten, naß gehaltenen Widerstände und beim Durchströmen der durch diese gebildeten Kanäle bleiben die kleinen Staub- und Nebelteilchen hängen und fließen mit dem Wasser in den unten befindlichen Sammelkasten, aus dem sie durch ein Überlaufrohr oder einen Kondenstopf regelmäßig entfernt werden.




Figur 269.

Die bei *E* eintretende, zu reinigende Luft bezw. die Gase und Dämpfe stoßen gegen mehrfach hintereinander angebrachte Reinigungsflächen *W*, welche durch aus seitlich liegenden Düsen *S* ausströmendes Wasser feucht erhalten werden. Durch die am Boden des Reinigers angebrachte Öffnung *B* fließt das zur Abscheidung benutzte Wasser bezw. der Schlamm, welcher aus den Gasen niedergeschlagen ist, ab.

Die Anordnung kann für Rohrleitungen von 50—400 mm Durchmesser eingeschaltet werden, bedarf keinerlei Betriebskraft und Wartung und dient hauptsächlich zum Reinigen von Luft und Gasen von Staubteilchen, so besonders von Hochofengasen, sowie zum Niederschlagen schädlicher Dämpfe. Auch zur

Rotirender Gaswascher Patent Zschocke.

Leistung. cbm Gas in 24 Stunden.

Schnitt B.

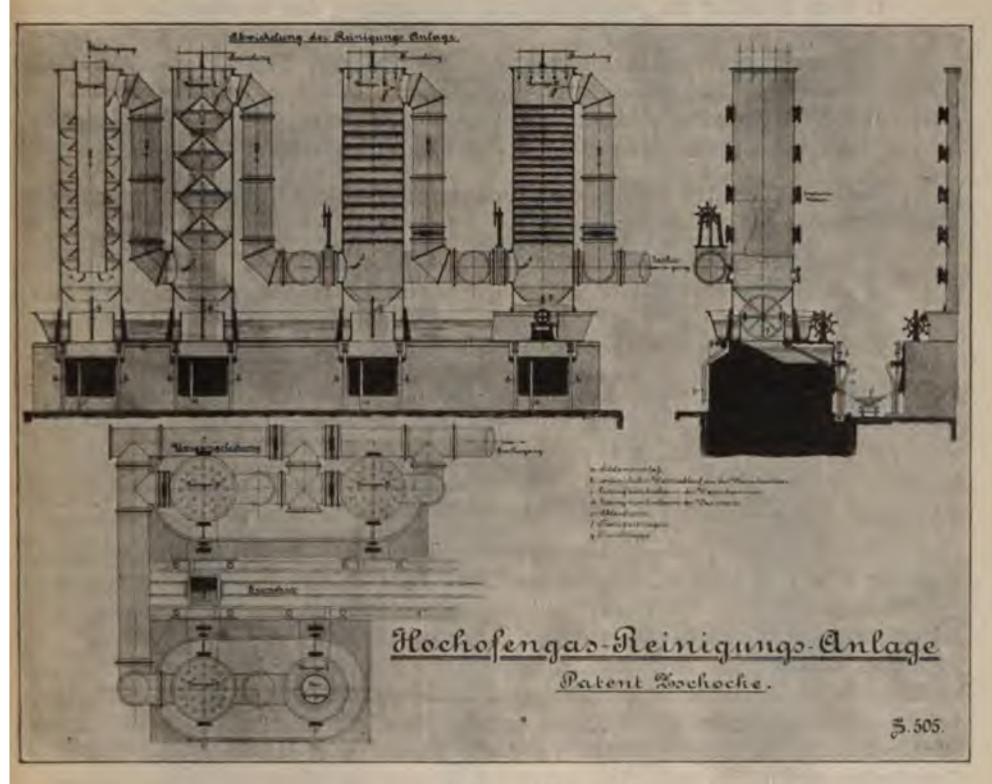
Zschocke's Maschinenfabrik, Kaiserslautern.

Figur 270.

Trennung etwa mitgerissenen Öles aus den Abdämpfen von Dampfmaschinen oder auch zur Ausscheidung des Kondenswassers aus frischem Dampf und Abdampf eignen sich die genannten Apparate.

Einem ähnlichen Zwecke dient die in Figur 269, p. 301, abgebildete Vorrichtung derselben Firma zur Unschädlichmachung der Fluorwasserstoffgase in Superphosphatfabriken.

Über der Aufschlußgrube *A* wird eine Haube *H* angebracht, welche zu einem Turme *T* führt, der aus Holz angefertigt ist, in dessen Oberteil sich die aus Hartgummi hergestellten Streudüsen *DD* befinden. Die gereinigten Gase ziehen durch *S* dem Schornstein oder einem Ventilator zu. Die Wirkung dieser




Figur 271.

Anlage ist eine solche, daß die Fluorwasserstoffdämpfe bis auf ganz geringe Spuren beseitigt werden.

In den Figuren 270 und 271 sind zwei Vorrichtungen der Firma ZSCHOKKES Maschinenfabrik in Kaiserslautern dargestellt, welche auch zum Abscheiden von Staub und Gasen, speziell Hochofengasen dienen.

In den rotierenden Gaswascher, welcher mit Tonkugeln ausgerüstet und bis zu $^1/_3$ seiner Höhe mit Wasser gefüllt ist, treten die Gase einseitig ein und geben während des Durchganges durch die langsam rotierenden Trommeln den Staub ab.

Bei der zweiten Anordnung gehen die Gase durch vier oder mehr stehende Reiniger im Gegenstrom zu dem herabrieselnden Wasser nach oben und werden dabei von ihrem Staubgehalt befreit. Der abgesetzte Schlamm wird seitlich in Transportwagen *f* abgelassen, während das Wasser durch kontinuierliche Wasserabläufe *b* in eine Ablaufrinne *e* abfließt. Durch die Drosselklappen *g* kann der Wasserablauf reguliert werden.

## § 3. Vorrichtungen zur Destillation, Extraktion und Rektifikation von Flüssigkeiten.[1]

### A. Die Destillationsapparate.

Um Flüssigkeiten voneinander zu trennen, welche ineinander löslich sind und nahezu gleiches spezifisches Gewicht, jedoch verschiedene Siedepunkte besitzen, werden in der chemischen Industrie mit Vorteil die Destillationsapparate verwandt. Bei jedem derselben unterscheidet man im wesentlichen drei Hauptteile:

1. Den Behälter zur Aufnahme und Erwärmung der voneinander zu trennenden Flüssigkeiten.
2. Den Behälter zur Abkühlung der abdestillierten Dämpfe, den Kondensator oder Kühler, auch Dephlegmator.
3. Den Behälter zur Aufnahme der durch die Abkühlung der Dämpfe erhaltenen Flüssigkeit, des Destillates, die sogenannte Vorlage.

Bezüglich der Ausführung des Verfahrens der Destillation kann man drei Hauptverfahren unterscheiden:

1. Die einfache Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck;
2. die Vakuumdestillation bei einem kleineren als dem atmosphärischen Drucke und
3. die sogenannte fraktionierte Destillation.

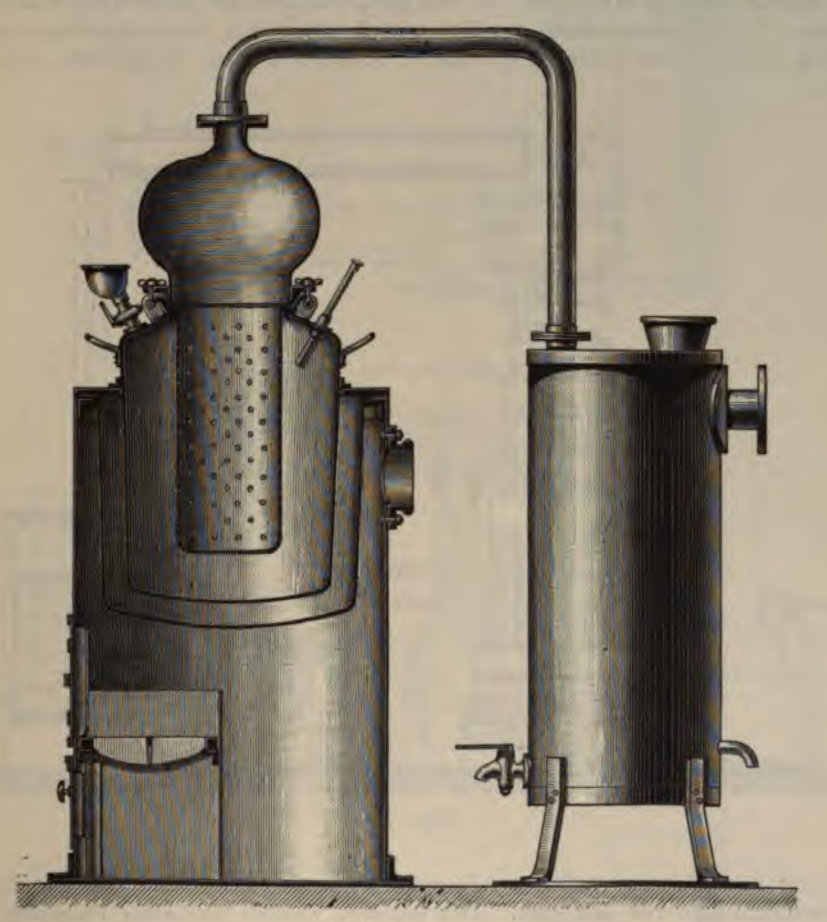
Die Erwärmung des Destillationsgefäßes oder der Destillierblase erfolgt entweder durch direkte Feuerung oder durch Wärmebäder, Heizgase, Heizdampf (frischen oder gebrauchten Abdampf).

#### 1. Einfache Destillation.

Die Ausführung eines Destillationsapparates für direkte Feuerung zeigt Figur 272 der Firma C. Heckmann[2], wie ein solcher zur Destillation von Essenzen, ätherischen Ölen usw. Anwendung findet. In dem geschlossenen, mit Rauchabzugskanal versehenen, mit einfacher Rostfeuerung geheizten Kessel ist ein kupfernes Gefäß eingehängt, in welchem sich ein zweites zur Aufnahme des zu destillierenden Extraktes dienendes Gefäß befindet. Der Zwischenraum zwischen beiden ist mit Wasser angefüllt und dient als Wasserbad. In das innere Gefäß ist ein Siebeinsatz eingehängt, welcher ein Mitreißen von Flüssigkeiten bei der Destillation verhindern soll. Die Dämpfe gelangen von einem über den letzteren angebrachten kugelförmigen Boden durch ein Umlaufrohr in die daneben befindliche, mit Kondensation versehene Vorlage, aus welcher sie nach ihrer Verflüssigung durch einen Ablaßhahn abgelassen werden. Zwei andere Ausführungen derselben Firma für kontinuierlichen Betrieb zeigen die Figuren 273 und 274, p. 306 und 307, deren erstere einen Apparat zur Konzentration von Ammoniakgaswasser, der letztere einen solchen zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Ammoniakwasser darstellt. Bei denselben erfolgt die Erwärmung von einer im untersten Teile des Destillationsapparates befindlichen Dampfschlange. Bei dem ersteren Apparat fließt das Ammoniakwasser am oberen, rechten Ende des aus mehreren Etagen gebildeten Kolonnenapparates ein, und von hier nach dem untersten Sammelgefäß von Etage zu Etage durch Verbindungsröhren, welche seitlich angebracht sind, während die im Unterteile der Kolonne entwickelten Dämpfe durch die mittleren Rohrstutzen einer jeden Etage und eine über demselben

[1] Vergl. Handb. d. angew. physikal. Chemie IV: Kuenen, Theorie der fraktionierten Destillation, 1906. — [2] Berlin SO., Görlitzerufer 9.

angebrachten Kapsel aus Ton oder Metall durch den Flüssigkeitsspiegel einer jeden Etage hindurch nach der obersten Stelle des Kolonnenapparates gelangen. Hierbei werden die Dämpfe fortwährend angereichert, zugleich aber auch der Wasserdampf in den oberen Etagen teilweise kondensiert. Neben der Kolonne befindet sich eine kleine Pumpe auf einem Behälter zum Einpumpen von Kalkmilch in den mittleren Teil des Destillationsapparates, wodurch die Kohlensäure und das etwa im Ammoniakwasser vorhandene kohlensaure Ammoniak abgeschieden wird. Aus dem oberen Sammelraume der Kolonne durchstreichen die Ammoniakdämpfe zunächst einen Kondensator oder Dephlegmator zum Niederschlagen der

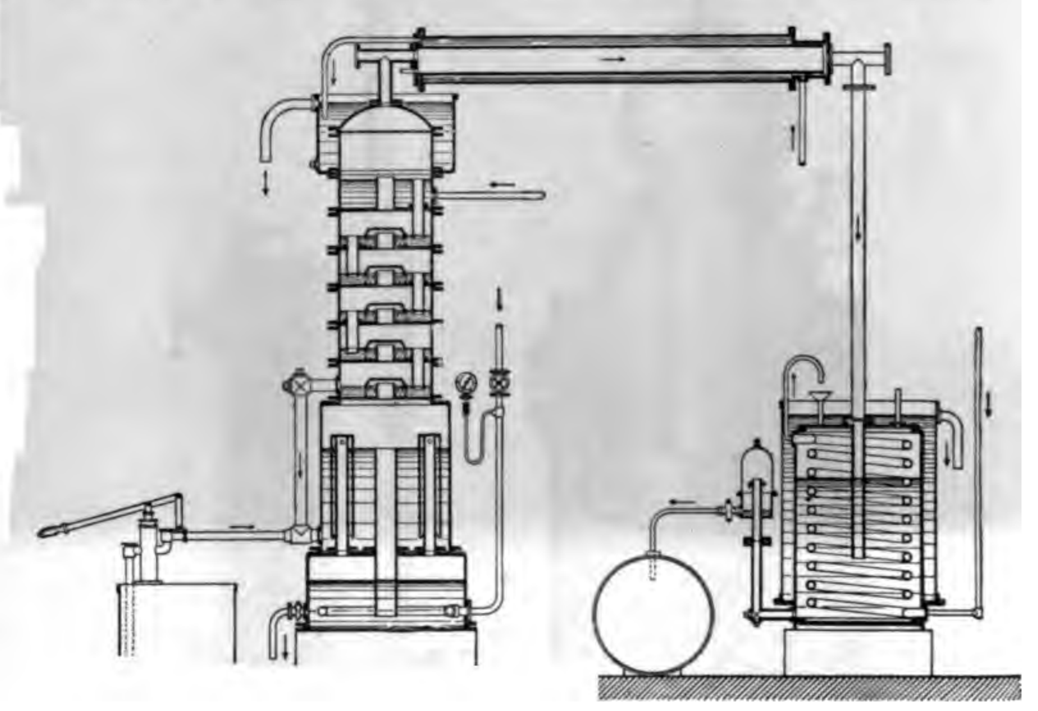


Figur 272.

Dämpfe. Das Kühlwasser desselben tritt am rechten Ende ein und fließt am linken Ende zunächst in einen, den oberen Teil der Kolonne umgebenden, offenen Wasserbehälter und von hier durch einen Überlauf ab. Aus dem Dephlegmator streichen die Dämpfe nach unten in den eigentlichen Kondensator. Derselbe besteht aus einem Gefäß mit Kühlmantel, in welchem sich eine bleierne Kühlschlange befindet. Dieselbe wird durch ein kleines, seitlich befindliches Rohr, zunächst mit Kühlwasser gespeist, welches am oberen Ende der Schlange ausfließt und hierauf dem äußeren Kühlmantel zugeführt wird. Das im Innern des Kondensators sich bildende konzentrierte Ammoniakwasser fließt durch ein am Boden befindliches Rohr in eine neben dem Kondensator aufgestellte Eprouvette

mit Glasroh[illegible]uf und von hier in einen daneben befindlichen Sammelbehälter. Das durch [illegible]ngeführte Kalkmilch gebildete Gemisch aus kohlensaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk fließt durch ein an der linken Seite des unteren Teiles des Destillationsapparates befindliches, durch einen Hahn verschließbares Rohr ab.

Diese Apparate werden von der genannten Firma für eine Leistung von 125—2000 l Gaswasser in der Stunde ausgeführt. Der zweite Apparat, Figur 274, welcher zur Erzeugung von Ammoniumsulfat dient, besteht zunächst gleichfalls aus der mit einem mittleren Sammelbehälter und einem unteren Destillationsgefäß versehenen Kolonne und der gleichfalls daneben befindlichen Kalkmilchpumpe. Die am oberen Ende der Kolonne abströmenden Ammoniakdämpfe gehen jedoch nicht durch einen Kondensator, sondern fließen direkt nach unten in

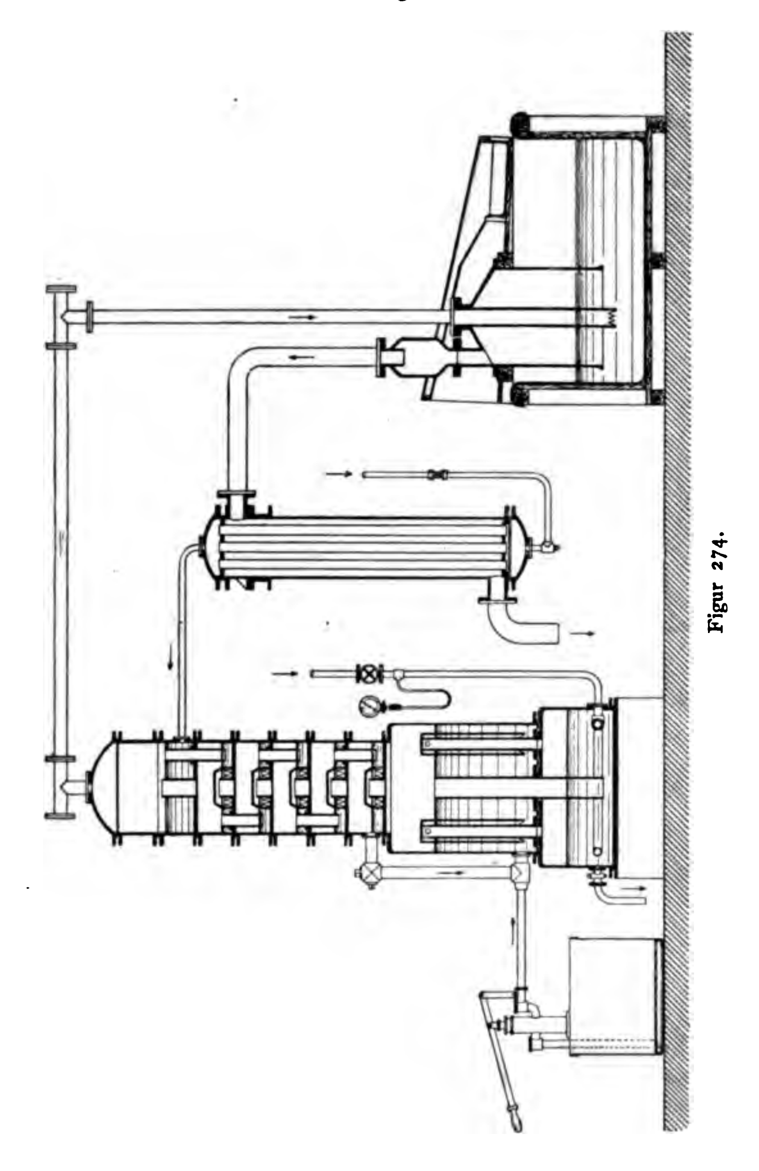


Figur 273.

den mit Schwefelsäure gefüllten Absorptionsapparat, in welchem die Bildung des Ammoniumsulfat vor sich geht. Der letztere, welcher aus Holz hergestellt und mit Blei ausgefüttert ist, besitzt einen geeigneten Abtropfboden, auf welchen mittelst Holzkelle die am Boden des Holzkastens sich bildenden Sulfatkristalle aufgeschöpft werden, wobei etwa noch vorhandene Flüssigkeit durch den Lattenrost des Abtropfbodens in das Gefäß zurücktropft. Die bei der Reaktion sich bildenden Dämpfe von Schwefelkohlenstoff werden durch eine, das Ammoniakzuflußrohr umschließende Glocke gesammelt und am oberen Ende durch ein Bleirohr in einen zwischen dem Absorptionsbehälter und der Kolonne befindlichen Wärmeaustauschapparat oder Vorwärmer geleitet. Der letztere ist im Schnitt gezeichnet. Durch das kleine Rohr rechts tritt das Ammoniakwasser von unten in den Röhrenapparat ein, während es am oberen Ende ausfließt und der obersten Etage der Kolonne zugeführt wird. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe treten am oberen Ende des Vorwärmers ein und am unteren Ende links aus. Hierdurch

wird das Ammoniakwasser beträchtlich vorgewärmt, so daß es im Kolonnenapparat zur Ausscheidung des Ammoniaks geringerer Wärme bedarf.

In Figur 275 ist die Anordnung einer solchen Etage im Querschnitt und eine Kapsel oder Haube mit ihren Durchgangsöffnungen, sowie die Ansicht des Bodens einer Kolonnenetage dargestellt. Das Wesentliche der Anordnung besteht darin, daß die vier durch eingezeichnete Linien 1,1—4,4 markierten

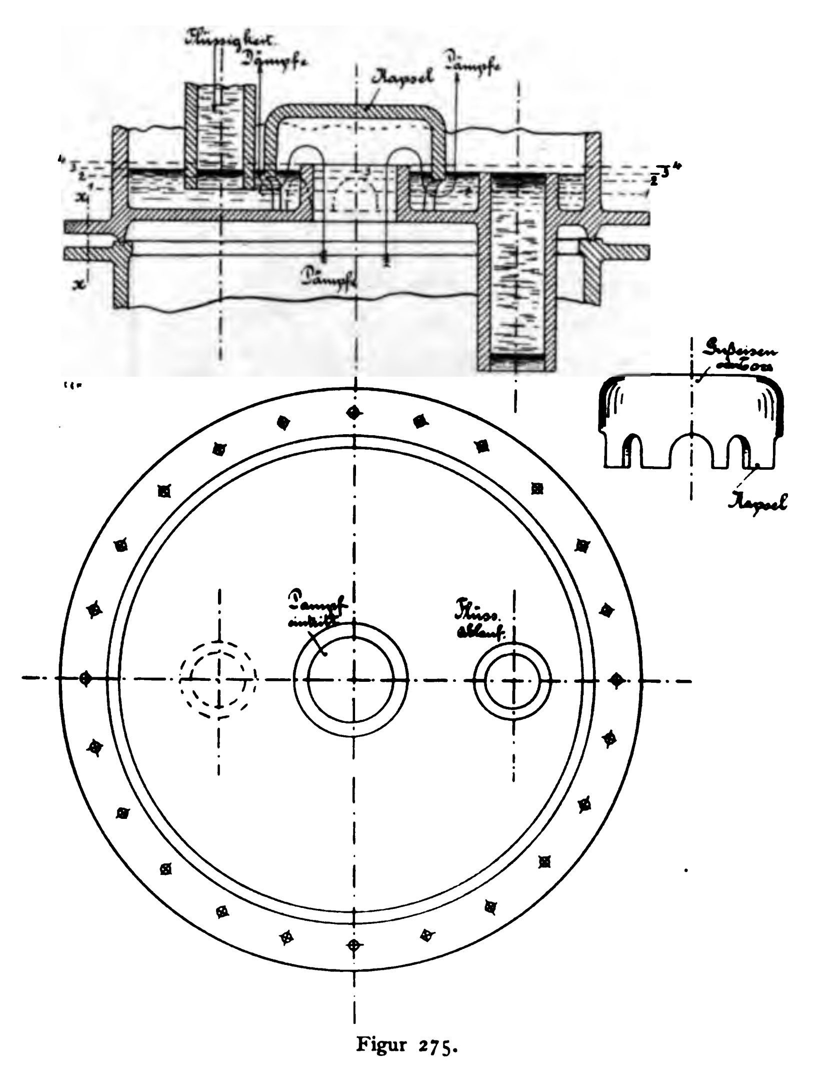


Figur 274.

Aus- bezw. Einströmungsöffnungen der Rohre in der richtigen Höhenlage zueinander angeordnet sind. 1,1 bezeichnet hierbei die Unterkante des Flüssigkeitszuflußrohres aus der nächst höheren Etage; 2,2 die Oberkante der Durchtrittsöffnungen der Haube oder Kapsel; 3,3 die Oberkante des Überlaufrohres für die Flüssigkeit aus der gezeichneten in die nächst tiefere Etage und endlich 4,4 die Oberkante des mittleren Durchströmungsrohres für die Dämpfe aus der nächst unteren in die gezeichnete Etage. Die Dämpfe der unteren Etage sind infolgedessen gezwungen,

da die Flüssigkeit auf der Höhe 3,3 steht und 2,2 um einige Millimeter tiefer liegt, durch die Aussparungen der Kapsel hindurch die Flüssigkeit zu durchdringen, wodurch die fortgesetzte Konzentration von Etage zu Etage bewirkt wird.

Da die Unterkante 1,1 unter dem Überlauf 3,3 des Abflußrohres in die




Figur 275.

nächsttiefere Etage liegt, so ist hierdurch vermieden, daß die Dämpfe einen anderen Weg nehmen können und auch ein fortwährender Zufluß von Flüssigkeit gesichert. Diese Anordnung der Kapseln und Überlaufrohre findet sich bei allen Destillations- und Fraktionskolonnen wieder, nur können statt einer Kapsel und eines Dampfrohres deren mehrere auf jeder Etage angeordnet sein.

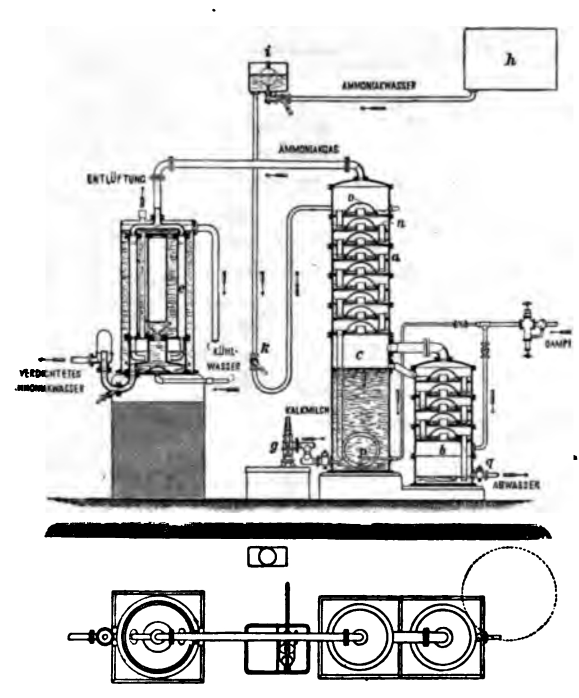
## Destillationsapparate zur Gewinnung von verdichtetem Ammoniakwasser usw. der Firma Julius Pintsch, Berlin O.

Dieselben arbeiten nach dem Systeme von Dr. A. Feldmann in Bremen und dienen zur Verarbeitung des rohen Ammoniakwassers zunächst zur Gewinnung von verdichtetem oder konzentriertem Ammoniakwasser, von gewöhnlicher Stärke

16—18 $^0/_0$ $NH_3$, sodann zur Erzielung eines sehr stark verdichteten oder hoch konzentrierten Produktes dieser Art von 18—30 $^0/_0$ $NH_3$, wobei es erforderlich ist, die Kohlensäure vor der Destillation daraus zu entfernen, ferner zur Gewinnung von Salmiakgeist und endlich zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak.

Der erste Apparat zur Gewinnung von verdichtetem Ammoniakwasser ohne Ausscheidung von Kohlensäure ist in Figur 276 im Querschnitt dargestellt.

Das rohe Ammoniakwasser gelangt aus dem Hochbehälter *h* in das Schwimmkugelventil *i*, welches den Zweck hat, eine konstante Druckhöhe zu gewährleisten, und tritt nach Passieren des Skalahahns *k*, der für die verschiedenen Leistungen einzustellen ist, in die oberste Kammer der Hauptkolonne *a* ein. Von hier aus gelangt dasselbe durch Überlaufrohre *n* von Kammer zu Kammer, wird in jeder derselben durch den unter der Glocke *o* austretenden Dampf aufgekocht und gelangt, von allen flüchtigen Ammoniakverbindungen befreit, durch ein langes Überlaufrohr bis fast auf den Boden des Kalkzersetzungsgefäßes *c*. In dieses wird in Zwischenräumen durch die Handpumpe *g* oder kontinuierlich durch eine Dampfpumpe Kalkmilch eingeführt, um die vorhandenen fixen Ammoniakverbindungen zu zersetzen, während durch eine besondere eigenartige Dampfeinströmung *p* das eintretende Ammoniakwasser beständig mit der Kalkmilch gemischt wird. In den einzelnen Kammern der Nebenkolonne *b* wird das gebildete Ätzammoniak abgetrieben; das erschöpfte Wasser sammelt sich in der untersten Kammer und läuft von hier aus durch den Hahn *q*, der nach dem Wasserstandszeiger eingestellt wird, kontinuierlich ab. Der Gehalt des Abwassers an Ammoniak ist fast gleich Null zu setzen; im Durchschnitt wird ein Abtrieb von 0,003 $^0/_0$, unter Umständen ein solcher von 0,002 $^0/_0$ erreicht.




Darstellung einer Anlage zur Gewinnung von verdichtetem Ammoniakwasser (16—18 $^0/_0$ $NH_3$) ohne Ausscheidung von Kohlensäure.

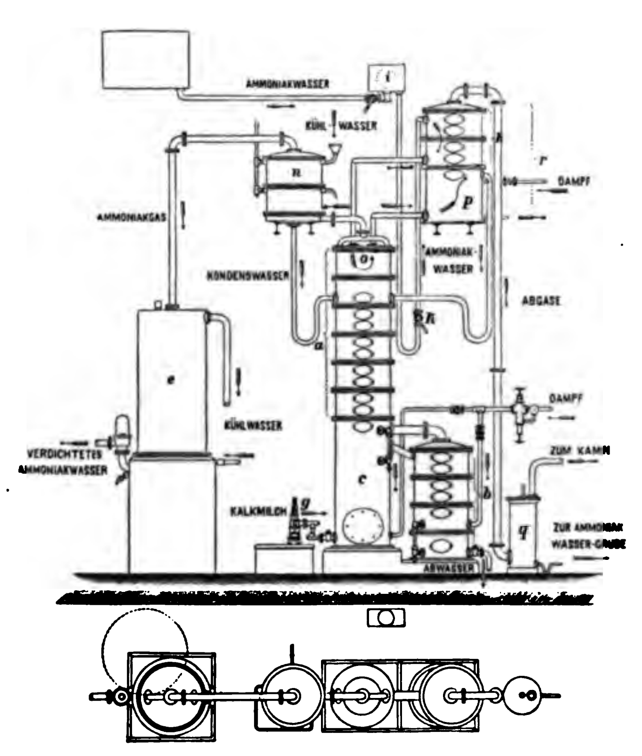
Figur 276.

Der für die Destillation erforderliche Dampf — für 2 cbm rohes Ammoniakwasser ist ca. 1 qm Kesselheizfläche erforderlich — tritt zunächst in die Nebenkolonne *b*, hat den Flüssigkeitsstand in sämtlichen Kammern zu passieren, gelangt durch das Übergangsrohr und durch das Kalkzersetzungsgefäß *c* in die Hauptkolonne *a*, passiert hier wieder alle Kammern und verläßt mit dem gesamten Ammoniak beladen diese Kolonne am oberen Ende. Zwecks Verdichtung werden diese Dämpfe in den Wasserkühler *e* (Konzentrationskühler) geleitet. Im Mittel wird auf diese Weise, ohne Ausscheidung der Kohlensäure, ein 16 bis 18 $^0/_0$iges, unter Umständen auch ein 20 $^0/_0$iges Produkt erzielt. Ausscheidungen von kohlensaurem Ammoniak sind bei vorsichtigem Arbeiten — man muß ca. $^1/_2$ $^0/_0$ unter der zulässigen Stärke bleiben — vollkommen ausgeschlossen. Die Stärke der

Verdichtung kann an einem im Ammoniakwasserüberlauf schwimmenden Aräometer abgelesen werden; sie hängt von der Menge der Dampfzufuhr und von der Beschaffenheit des verwendeten Ammoniakwassers ab.

Bei dem Apparat zur Erzielung hochkonzentrierten Ammoniakwassers. Figur 277, gelangt das Rohammoniakwasser ebenfalls durch ein mit einer Schwimmkugel *i* versehenes Gefäß in den obersten Kolonnenring des Ammoniakaufnehmers *H* mit besonderem Kohlensäureausscheider.

Dieser enthält, genau wie die Haupt- und Nebenkolonne, Glocken, unter denen die in der Heizkammer *p* gebildeten kohlensäure-, schwefelwasserstoff- und ammoniakhaltigen Dämpfe austreten, und Überlaufrohre für das durchfließende Ammoniakwasser. Dieses nimmt das in den Dämpfen enthaltene Ammoniak fast vollkommen wieder auf. Die letzten Spuren von Ammoniak werden in dem mit Wasser berieselten Skrubber *q* zurückgehalten. Das sich hier bildende Ammoniakwasser fließt zur Grube zurück, die rückständigen Dämpfe führt man zweckmäßig in einen Kamin. Ist mit der Hochkonzentrationsanlage eine Sulfatgewinnungsanlage verbunden, so kann der Skrubber in Fortfall kommen. Man leitet dann die Abgase in die Schwefelsäure des Sättigungskastens, wo sie die letzten Spuren von Ammoniak abgeben. Aus der Kolonne *h* leitet man das Ammoniakwasser zwecks Vorwärmung in den Vorwärmer *o* und dann in die Heizkammer *p*.




Darstellung einer Anlage zur Gewinnung von stark verdichtetem Ammoniakwasser mit Ausscheidung der Kohlensäure (18—30 % $NH_3$).

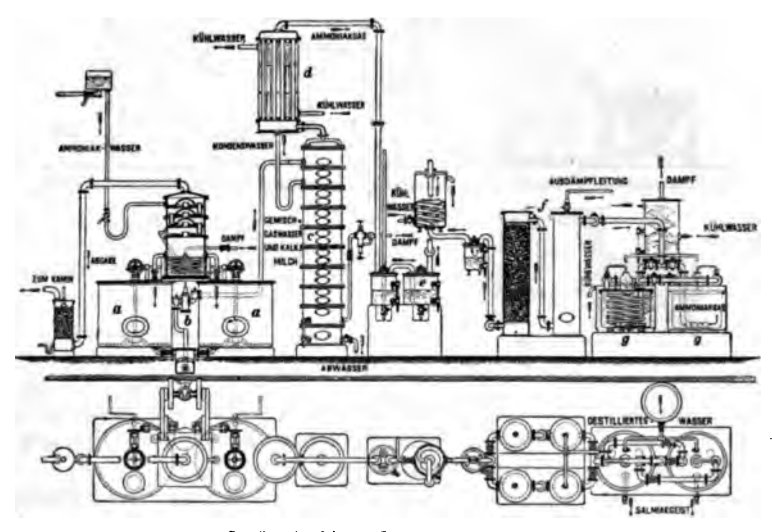
Figur 277.

In letzterer erhält dasselbe eine Temperatur von ca. 95° C., wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird. Nunmehr beginnt erst die eigentliche Destillation im Abtreibeapparat, dessen Wirkungsweise oben ausführlich beschrieben wurde.

Um einen Teil der Wasserdämpfe niederzuschlagen, wird das Destillationsprodukt vor Eintritt in den Destillationskühler *e* durch den mittels Wasser gekühlten Rückflußkühler *n* geleitet. Das Kondenswasser fließt in die Hauptkolonne *a* zurück. Im Konzentrationskühler verdichtet sich das von Kohlensäure befreite Destillationsprodukt zu einer Flüssigkeit von 25—30 % Ammoniak. Das gewonnene, stark verdichtete Ammoniakwasser gelangt in einen Vorratsbehälter, der wegen der großen Flüchtigkeit des Produktes vor Erwärmung zu schützen ist.

Bei der Anlage zur Herstellung von Salmiakgeist muß das gesamte Ammoniak, welches in dem rohen Gaswasser in verschiedenen Verbindungen (Ammoniumkarbonat, Schwefelammonium, Chlorammonium) enthalten ist, in Ätzammoniak übergeführt werden.

In Figur 278 ist die hierzu erforderliche Anlage schematisch dargestellt. Während bei den älteren Verfahren die Reinigung durch Zersetzung der gesamten Ammoniakverbindungen mittels Ätzkalks erfolgt, wozu ein großer Aufwand an Kalk erforderlich ist, wird das Gaswasser bei dem PINTSCHschen Verfahren zunächst von Kohlensäure, wie vorstehend beschrieben, befreit, wodurch etwa 60 % an Ätzkalk gespart werden, was auch für die Beseitigung der unangenehmen Kalkrückstände von Bedeutung ist. Das so vorbehandelte Gaswasser wird dann in einem mit Rührwerk versehenen Kessel *a* mit dem nun noch erforderlichen Kalkzusatz, der größtenteils in Lösung geht, vermischt und mit einer Kalkpumpe *b* der Destillierkolonne *c* zugeführt. Letztere ist zunächst mit einem Rückflußkühler *d* verbunden, um alle Wasserdämpfe zurückzuhalten. Das trockene Ammoniakgas passiert einen Wäscher mit Natronlauge *e*, ein paar Holzkohlenfilter *f* und gelangt dann in die mit destilliertem Wasser gefüllten Absorptionsgefäße *g*.




Darstellung einer Anlage zur Gewinnung von reinem Salmiakgeist.

Figur 278.

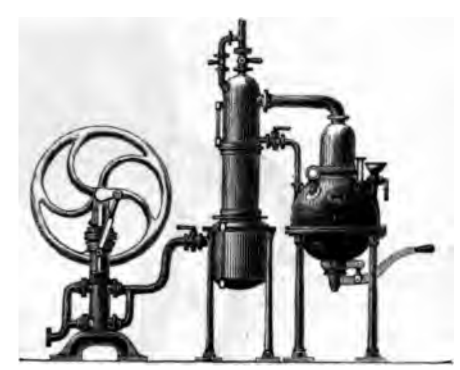
Das Hintereinanderschalten letzterer gestattet, den reinen Salmiakgeist in beliebig hoher Konzentration zu gewinnen.

Bei dem letzten Verfahren zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak, welches in Figur 279 schematisch dargestellt ist, erfolgt die Destillation des erforderlichen Ammoniakwassers, wie eingangs beschrieben.

Das am oberen Ende der Hauptkolonne *a* austretende rohe Ammoniakgas tritt unter der Bleiglocke in die Schwefelsäure des innen mit Blei belegten Sättigungskastens *g*. Hier wird das Ammoniak von der Schwefelsäure fast vollkommen gebunden. Sobald die Säure nahezu gesättigt ist, scheidet sich das Salz — schwefelsaures Ammoniaksalz — aus. Vermittelst kupferner Schöpflöffel wird es darauf in den Abtropftrichter *i* gebracht. Zwecks vollkommener Trocknung ist die Schleuderung des Salzes in einer Zentrifuge empfehlenswert. Die im Sättigungskasten *g* von der Schwefelsäure nicht absorbierten Gase, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und andere widerlich riechende flüchtige Körper, sowie etwas Ammoniak bleiben mit Wasserdampf unter der Glocke wie unter einem Gasbehälter eingeschlossen und werden durch das Abgangsrohr in die Säurevorlage *h* geführt. Hier werden die Dämpfe in feiner Verteilung mit Schwefelsäure gewaschen und auf diese Weise auch die letzten Spuren von Ammoniak zurückgehalten.

angewendet. Dieselbe zeigt eine Ausführung eines Destillationsapparates der Firma KÖRTING und besteht im wesentlichen aus der Destillierblase *D*, dem Röhrenkühler mit einer Kühlschlange *K*, welchem das Kühlwasser bei *W* zufließt, der Vorlage *C* zur Sammlung des Kondensats, aus welcher dasselbe durch den Ablaßhahn *B* abgelassen werden kann und dem an der Decke der Vorlage angebrachten Luftsaugestrahlapparat *L*, welchem aus der Dampfleitung *a* durch Öffnen des Ventiles *d* der Betriebsdampf zugeführt wird.

Figur 281 zeigt einen solchen Vakuumdestillationsapparat der Firma F. HALLSTRÖM, Nienburg (Saale). Die auf Säulen gelagerte Destillierblase, in diesem Falle aus Kupfer bestehend, ist mit einem Helm und einem Überlaufrohr nach dem in der Mitte befindlichen Kondensator und einem am unteren Ende befindlichen Ablaßkonus zum Entleeren der Destillationsrückstände und des Phlegmas (so genannt bei der Abdestillation geistiger Flüssigkeiten) versehen. Der Kondensator ist mit einer Kühlvorrichtung und einer im unteren Teile befindlichen Vorlage zum Sammeln des Destillates versehen, von welcher des Saugrohr nach der danebenstehenden Transmissionsluftpumpe führt.



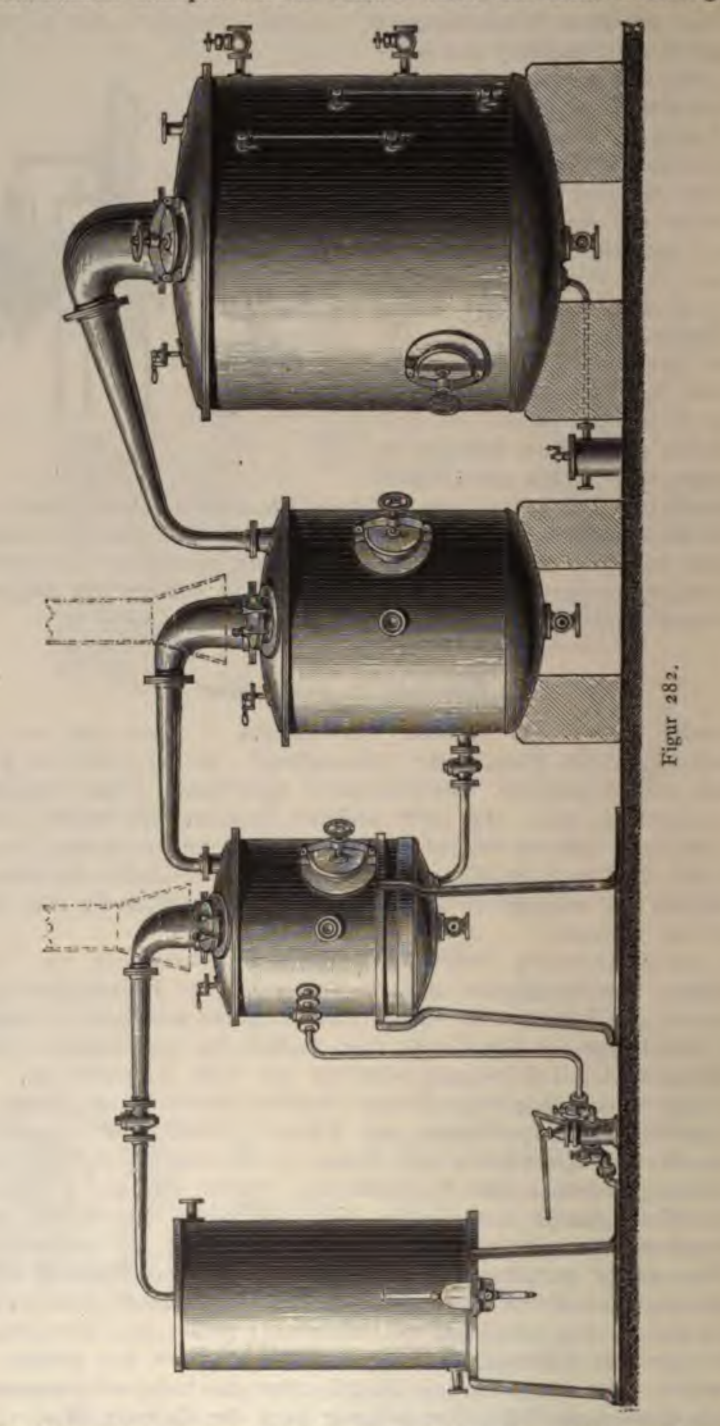
Figur 281.

### 3. Fraktionierte Destillation.

Dieselbe findet zum Trennen von flüssigen Körpern mit verschiedenen spezifischen Gewichten voneinander Anwendung. In der Industrie wird diese Destillation auch häufig als Rektifikation bezeichnet. Diese Trennung wird durch verschiedene, nach und nach erreichte Temperaturen erzielt. Durch getrenntes Abfangen der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Destillationsprodukte und falls es nötig sein sollte, nochmalige Rektifikation derselben gelingt es fast immer, die flüchtigeren Bestandteile ziemlich vollständig von ihren Beimengungen zu befreien.

Die Hauptanwendung findet die fraktionierte Destillation zur Gewinnung der Essigsäure, des Holzgeistes und des Teeres bei der Holzdestillation, sodann zur Gewinnung des Solaröles mit seinen zahlreichen und wichtigen Nebenprodukten und zur Destillation der Braunkohle und endlich zur Gewinnung verschiedener Destillationsprodukte, Leicht- und Schweröl aus dem Rohpetroleum. Die Anordnung eines solchen Apparates für die Destillationsprodukte der Holzdestillation ist in Figur 282 nach Ausführung der Firma C. HECKMANN dargestellt. Die durch die trockene Destillation des Holzes gewonnene Flüssigkeit, welche aus Wasser, Teer, Essigsäure und Methylalkohol besteht und als Holzessigextrakt bezeichnet wird, gelangt zunächst in den rechtsseitig dargestellten kupfernen, durch Dampfschlangen geheizten Destillationsapparat oder die Haupt- oder größte Blase. Hier erfolgt zunächst die Abdestillation durch die Heizung mittelst der Dampfschlange, worauf die Dämpfe durch das Übersteigrohr in die zweitgrößte Blase gelangen, welche zum Teil mit Kalkwasser gefüllt ist. Die Dämpfe kondensieren sich hier teilweise und saugt der Kalk hierbei den größten Teil der Essigsäure auf. Der übrigbleibende Dampf strömt durch das zwischen der zweiten und dritten Blase befindliche Übersteigrohr nach der kleinsten Blase. In dieser Blase, welche gleichfalls mit Kalkwasser gefüllt wird, zu welchem Zwecke eine daneben dargestellte Handpumpe dient, findet die Kondensation und die weitere

Bindung an den Kalk des Kalkwassers statt. Die nur noch Wasser und Methy alkohol enthaltenen Dämpfe werden endlich durch das dritte Übersteigrohr nac



Figur 282.

dem Kühlgefäß geleitet, welchem das Kühlwasser von unten zufließt, während es obe rechts abfließt. Hierin werden Wasser und Alkoholdämpfe kondensiert un

fließen dieselben durch die am unteren Ende des Kühlers befindliche, in der Figur schematisch dargestellte Eprouvette ab, um später durch Rektifikation in besonderen Rektifikationsapparaten voneinander getrennt zu werden. Alle drei Blasen besitzen Ablaßhähne am untersten Ende der gewölbten Böden, durch welche bei der ersten Blase die Rückstände des Holzessigextraktes, bei der zweiten und dritten Blase der flüssige, essigsaure Kalk abgelassen wird, welcher weiter auf Gewinnung des Essigs verarbeitet wird. Die Fraktionierung in diesem Apparat besteht somit in der Trennung der Essigsäure von dem Methylalkohol und dem Teer, welch letzterer bereits in der ersten Blase abgeschieden wird.

### B. Die Extraktionsapparate.

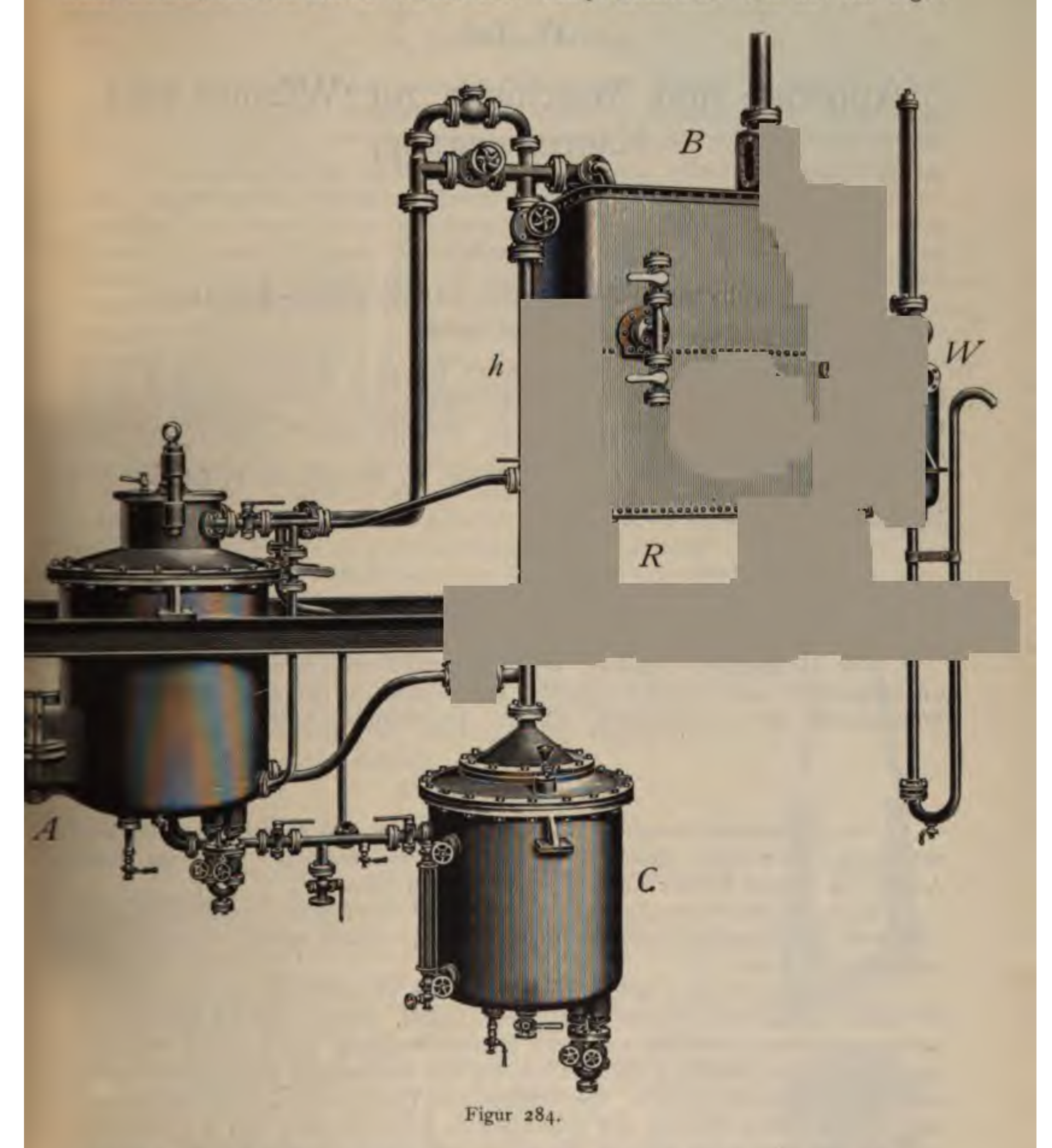
Dieselben bezwecken, aus irgendeinem Material ein Produkt zu gewinnen, welches dem ersteren anhaftet und aus demselben nicht anders gewonnen werden kann, als durch Behandlung mit einer Flüssigkeit, in welcher sich das dem Rohmaterial anhaftende Produkt löst. Aus der entstandenen Lösung wird sodann das Lösungsmittel abdestilliert und letzteres wieder kondensiert, worauf dasselbe von neuem wieder zum Lösen verwandt werden kann. Der im Destilliergefäß zurückbleibende Rückstand, der Extrakt, stellt das aus dem Rohmaterial gewonnene Produkt dar. Derselbe kann flüssig sein, wie bei den Ölen und Fetten, welche den Apparat im flüssigen Zustande verlassen und erst nachher bei der Abkühlung fest werden, oder auch in festem Zustande aus dem Destillierapparat gewonnen werden, wie bei der Naphtylaminschwefel- oder Guttaperchaextraktion. Die genannten Apparate finden vor allen Dingen Anwendung zur Extraktion von folgenden Materialien, z. B.:

1. von Ölsaamen, wie Raps, Leinsamen, Baumwollsamen, Rizinus usw.,
2. von Ölpreßkuchen, wie Rizinus, Raps, Leinsaat, Oliven, Palmkernen usw.,
3. von Rückständen der Öl- und Fettindustrie, Stearin- und Paraffinfabrikation,
4. von chemischen Produkten, als Schwefel, Naphtylamin, Anthracen, Guttapercha etc.,
5. von Farbstoffen, Alkaloiden, ätherischen Ölen usw.

Die Ausführung eines solchen Extraktionsapparates der Firma Wegelin und Hübner in Halle a. S., bei welchem Benzin als Lösungsmittel angewandt wird, ist in Figur 283 dargestellt.

Derselbe besteht im wesentlichen aus folgenden drei Hauptteilen, dem Extraktor *A*, dem Kondensator *B* und dem Destillierapparat *C*. Nachdem in dem ersteren durch ein an dem Deckel angebrachtes Mannloch das zu extrahierende Gut eingebracht ist, wird nach Abschluß des ersteren das Lösungsmittel aus dem Kondensator am oberen Ende des Gefäßes *A* durch ein vom Boden des Benzinreservoir *R* nach dem Extraktor *A* führendes, durch Absperrhahn verschließbares Rohr zugeleitet. Die Rückstände des Extraktionsgutes sammeln sich auf dem im unteren Teil des Extraktors befindlichen Siebboden, zwei Sieben mit dazwischenliegender Leinwand, und können nach beendetem Prozeß durch das seitlich angebrachte Entleerungsmannloch abgefüllt werden. Am Boden des Gefäßes befindet sich das Ablaufrohr für den Extrakt, von wo derselbe in den Destillationsapparat *C* überfließt. Die am Extraktor *A* angebrachten, in der Figur punktiert gezeichneten Dampfeintrittsventile dienen dazu, nach beendetem Prozeß durch Frischdampfeinblasen in den oberen Raum und auch unter den Siebboden etwa noch im Extraktionsrückstand vorhandenes Benzin zu verdampfen und durch ein am oberen Teile des Extraktors anschließendes, nach dem Kondensator führendes Rohr auszutreiben. Außerdem sind Schaugläser angebracht, um den Fortgang des Prozesses beobachten zu können. Die Hauptmenge des

Benzindämpfe aus dem Extraktor *A* durch Frischdampf den Prozeß zu beobachten, indem der letztere als beendigt angesehen werden kann, wenn aus demselben kein Benzin, sondern heißes Wasser oder Dampf ausströmt. Wie aus der Figur




Figur 284.

ersichtlich ist, sind die einzelnen Apparate derartig aufgestellt, daß die Flüssigkeiten demselben selbsttätig zufließen. Dasselbe ist bei der in Figur 284 dargestellten, neueren Ausführungen der Fall, welche nach dem Vorhergehenden ohne weiteres verständlich sein dürfte.

# IV. Teil.

# Apparate und Maschinen zur Wärme- und Kälteerzeugung.

## 1. Kapitel.

## Koch-, Schmelz-, Abdampf- und Trocken-Apparate und Anlagen.

Wie im chemischen Laboratorium zu fast allen Reaktionen die Erwärmung der zu behandelnden festen oder flüssigen Stoffe erforderlich ist, so benötigt auch die chemische Großindustrie zur Durchführung fast sämtlicher Prozesse der Wärme.

Die hierzu dienenden Apparate können im wesentlichen in folgende vier Hauptklassen geteilt werden:

1. Öfen,
2. Kochapparate,
3. Eindampf- oder Verdampfapparate,
4. Trockenapparate.

Der Unterschied derselben liegt im wesentlichen einmal in ihrem Verwendungszweck und Anwendungsgebiet und sodann in der Art und Weise der Wärmezufuhr und der hierdurch bedingten konstruktiven Ausbildung.

### § 1. Die Öfen.

Die allgemeinste Definition derselben von LEDEBOUR versteht hierunter Vorrichtungen, in welchen durch Verbrennung Wärme entwickelt wird, um durch Abgabe an andere Körper nutzbar gemacht zu werden.

Bezüglich der Verwendung der Öfen in der chemischen Großindustrie kann man zwei Hauptgruppen derselben unterscheiden, nämlich metallurgische und keramische Öfen.

Die erstere Klasse, welche namentlich zur Verarbeitung der Erze auf die in ihnen enthaltenen Metalle Anwendung finden, können als Vorrichtung bezeichnet werden, in welchen Erze oder Hüttenerzeugnisse durch direkte Mischung mit Brennstoff zur Erzielung oder Beförderung der Abscheidung der zu gewinnenden Rohmaterialien erhitzt werden. Die letzteren sind Vorrichtungen, deren Hauptzweck das Trocknen und Brennen der eingebrachten Rohmaterialen, also das möglichst vollkommene Austreiben aller in denselben enthaltenen Feuchtigkeit ist. Da jedoch die Öfen der einen Klasse auch in der anderen häufig Anwendung finden und umgekehrt, so läßt sich eine Gruppierung derselben nach diesem Gesichtspunkte weniger empfehlen, als nach der Bauart derselben und der hierdurch bedingten Art der Einwirkung des Feuers auf die Rohmaterialien. Nach diesem Gesichtspunkte kann man im wesentlichen zwei große Klassen unterscheiden, nämlich

1. die Schachtöfen und
2. die Flammöfen.

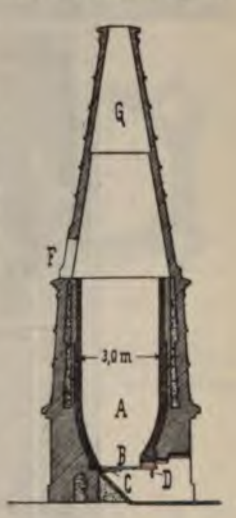
Eine besondere Klasse bilden endlich die elektrischen Öfen, vorzugsweise als Schmelzöfen verwandt, welchen zum Schluß eine kurze Besprechung gewidmet werden soll.

## A. Die Schachtöfen.

Das allen Öfen dieses Systemes Gemeinsame läßt sich im folgenden kurz zusammenfassen. Fast ausnahmslos sind dieselben stehende Öfen, deren Höhe immer ein Mehrfaches des Durchmessers derselben an der weitesten Stelle beträgt.

Die Innenform ist entweder eine durchgängig zylindrische oder diejenige eines abgestumpften Kegels mit einer breiteren Basis oder eines zusammengesetzten, aus einem oder mehreren der beiden vorgenannten geometrischen Körper gebildeten Körpers. Der Querschnitt ist meist kreisförmig, seltener quadratisch, da durch erstere Form die gleichförmigste Bewegung des Inhaltes nach unten und der durch den Ofen ziehenden Gase nach oben erzielt wird. Die eigentliche Verbrennungszone befindet sich stets im unteren Teile des Ofens, während die Beschickung fast immer durch die oberste Öffnung oder die Mündung, bezw. eine seitlich im Schacht, nahe bei der letzteren angebrachten Öffnung erfolgt. Hinsichtlich der Luftzufuhr, welche zur Verbrennung erforderlich ist, kann man Öfen mit natürlichem Zug und solche mit künstlichem Zug, also beide auf einer saugenden Wirkung beruhend, und endlich solche mit Luftzuführung durch Überdruck mittels eines Gebläses unterscheiden. Der in den Schachtöfen zur Verwendung kommende Brennstoff ist entweder fest oder gasförmig. Da unvergaste Brennstoffe wegen der zur Entgasung verbrauchten Wärme, welche also dem übrigen Prozeß verloren geht, nicht anwendbar sind, so werden fast ausnahmslos nur Holzkohlen und vorwiegend Koks für dieselben verwendet. Die Verwendung gasförmiger Brennstoffe, welche für die anderen Ofensysteme von größtem Vorteil geworden ist, hat sich für Schachtöfen im allgemeinen nicht eingeführt.

Nach dem in dem Ofen auszuführenden Prozeß kann man wieder folgende Unterklassen unterscheiden.







Figur 285.

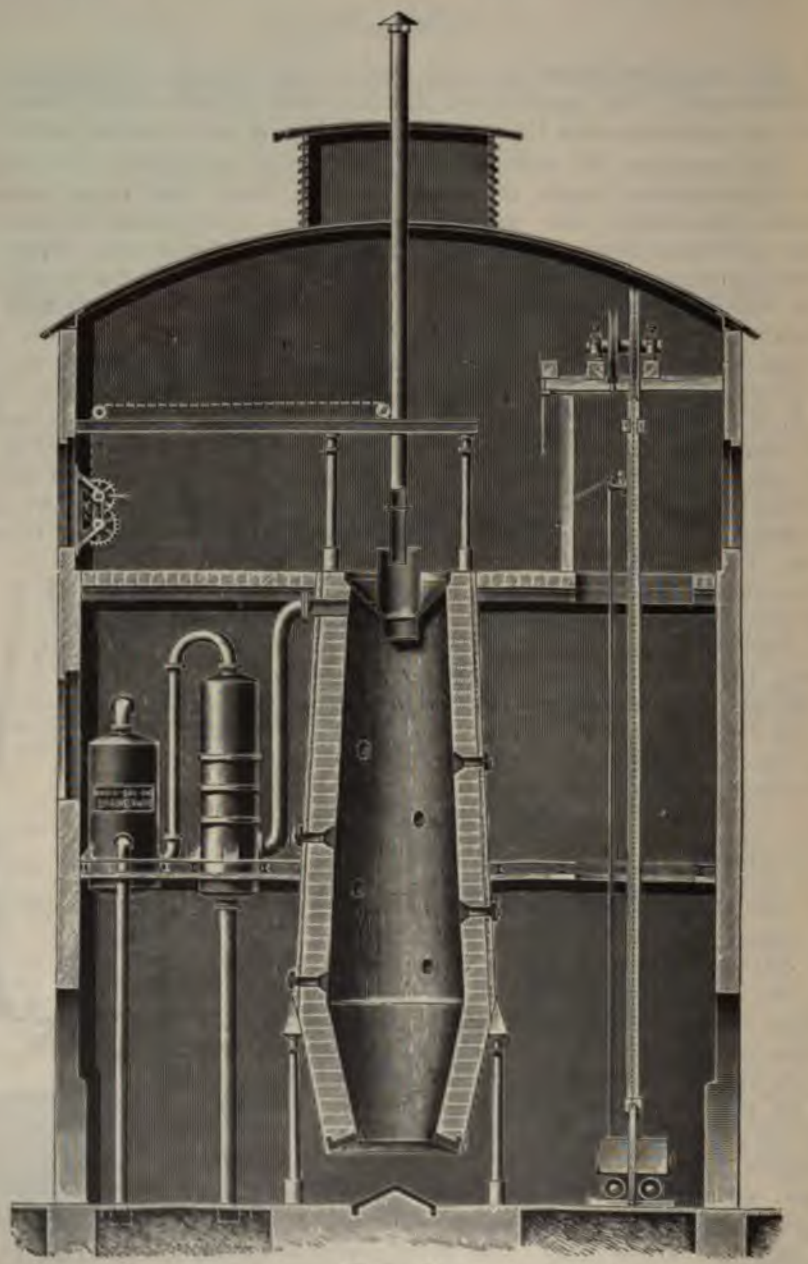
### 1. Glüh- und Brennöfen.

Der Hauptvertreter dieser Klasse ist der Schachtofen zum Brennen von Kalk, Zement, Chamott usw.

Die einfachste Ausführung eines solchen Ofens ist in Figur 285 dargestellt. Durch die Öffnung *F* erfolgt die Einbringung des Kalksteines und des Brennmateriales in abwechselnden Schichten. Der Schacht *A* ist unten durch einen Rost *B*, welcher einerseits auf einem Eisenring *C*, andererseits auf einer Schiene *D* liegt, abgeschlossen. Die letztere lagert auf beiden Seiten auf kurzen Schienen, so daß nach beendetem Brand die Schienen *D* weggestoßen werden können, wodurch die Roststäbe herabfallen, ebenso das gebrannte Material. Bei jedesmaligem Beginnen der Einschüttung ist zunächst eine Lage Holz, hierauf Kohle und sodann die Ware, also der Kalkstein, einzubringen. Der Brennmaterialverbrauch dieser Öfen ist jedoch sehr bedeutend, da bei jedem Brande die abgekühlten Mauern neu erwärmt werden müssen, auch das Anzünden von neuem mehr Brennmaterial erfordert und stets viel Wärme unbenutzt durch den Schornstein *G* entweicht.

Bei der in Figur 286 abgebildeten Ausführung eines solchen Ofens der

Braunschweigischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft in Braunschweig ist gleichzeitig eine Vorrichtung zur Gewinnung der beim Brennen des Kalkes ausgetriebenen Kohlensäure mit dem Ofen verbunden. Dieser Ofen ist für kon-

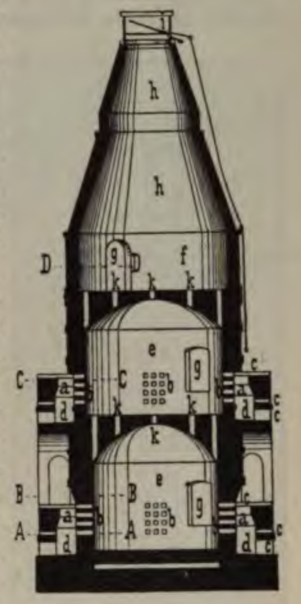


Figur 286.

tinuierliche Betriebe eingerichtet, so daß die Wärmeverluste wesentlich geringe sind, auch ist derselbe am oberen Ende mit einer Abschlußglocke versehen welche zum Einfüllen des Kalkes und Brennstoffes gehoben, für gewöhnlich jedoc
t, so daß der Wärmeverlust wesentlich geringer ist. Am oberste

Ende des Ofens wird die gebildete Kohlensäure abgezogen und den seitlich daneben stehenden Reinigern, Waschvorrichtungen und Absorptionsgefäßen zugeführt. Zur Aufbringung des Kalksteines und Kokes auf die obere Beschickungsbühne ist ein Aufzug vorhanden. Die fertig gebrannte Ware kann aus dem unteren, offenen Teile des Schachtes periodisch abgezogen werden.

Für die keramische Industrie, so zum Brennen von Ziegeln und feineren keramischen Waren, z. B. Steingut, Porzellan usw. dienen Brennöfen des gleichenSystems, bei welchen jedoch die Waren sich nicht mit dem Brennstoff gemischt im Ofen befinden, die Feuerungen vielmehr an der Seite des Ofens etwa 1—2 m vom Umfang entfernt angebracht sind. Die Ausführung eines solchen Ofens ist in Figur 287 [1] im Vertikalschnitt und Querschnitt dargestellt, wie derselbe in der Porzellanfabrik in Sèvres (Frankreich) in Gebrauch ist. Der Horizontalschnitt desselben stellt vier verschiedene in der Höhe der Linien *A-A*, *B-B*, *C-C* und *D-D* geführte Schnitte durch je ein Viertel des Ofens dar. Bei denselben sind *a* die Feuerräume, *b* die schachbrettartigen Öffnungen für den Eintritt der Flammen in den Brennraum, *c* Zugöffnungen für die Feuerungen, *d* Aschenräume, *e* der Ofen zum Glattbrennen, *f* der Verglühofen, *g* Türen zum Aus- und Einbringen des Porzellans, *h* Schornstein, *i* Verschlußklappe, *k* Kanäle, um die Hitze von den unteren Ofenräumen nach den oberen hinzuleiten; im Fundament sind noch Kanäle ausgespart, um die Erdfeuchtigkeit von der Sohle des Brennofens abzuhalten. In der Umfassungswand des etwa 2,5—4 m weiten, kreisrunden Ofens sind je nach Größe desselben vier bis sieben besondere Feuerungen angelegt, durch welche eine tunlichst gleichmäßige Hitze im Ofen hervorgebracht werden kann. Zur Beobachtung des Brandes sind am Umfange des Ofens mehrere Schauöffnungen angebracht, durch welche hindurch das Feuer im Ofen und die aufgestellten Schmelzkegel, deren Niederschmelzen das Ende des Brandes anzeigt, beobachtet werden können.







Figur 287.

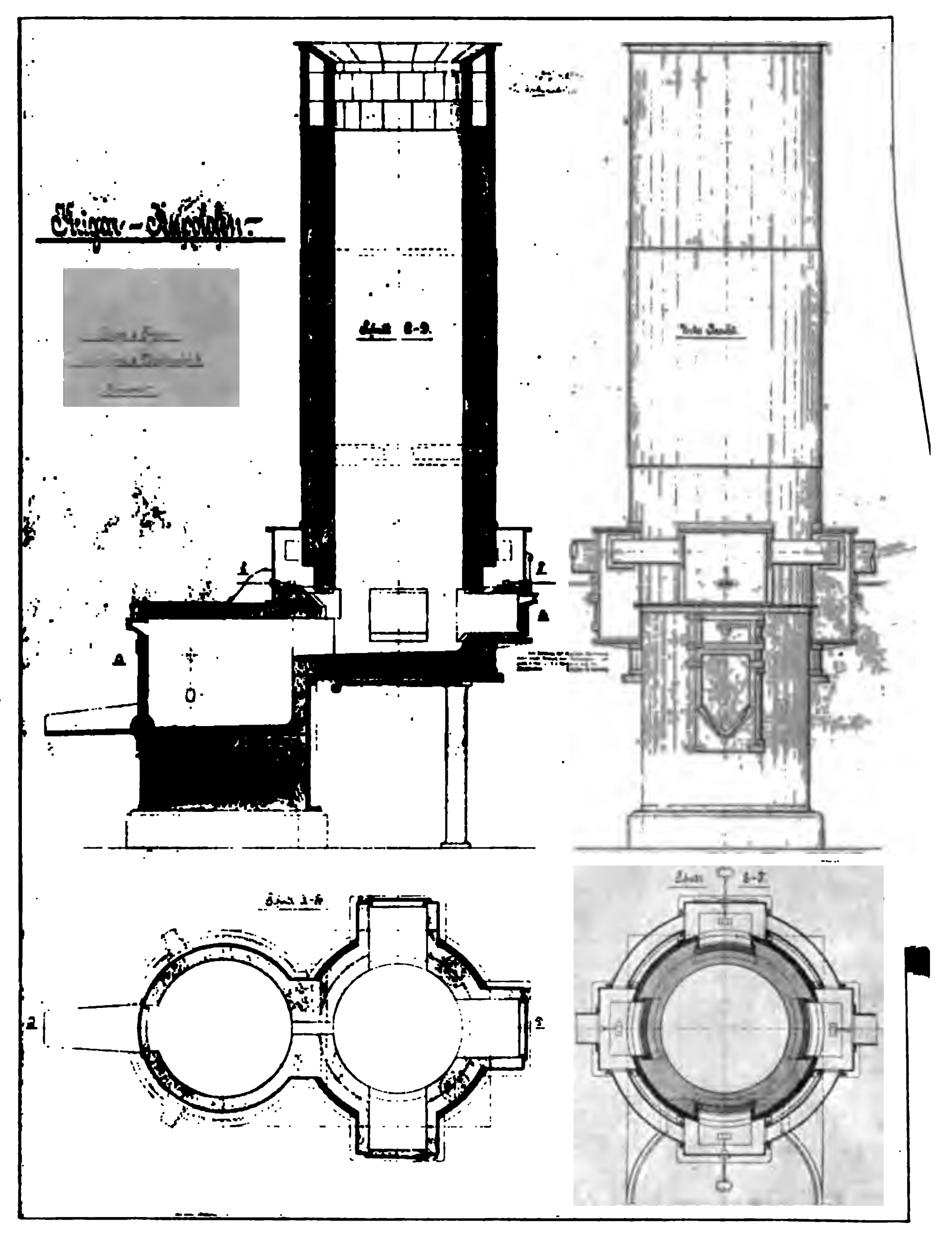
## 2. Schmelzöfen.

Während bei der vorgenannten Klasse, den Glüh- und Brennöfen, das Produkt im festen Zustande aus dem Ofen entfernt wurde, dienen die Schmelzöfen dazu, Metalle, besonders Eisen zu schmelzen und hierbei gleichzeitig seine chemische Konstitution zu beeinflussen, indem während des Schmelzprozesses das Metall Veränderungen an seinem Kohlenstoff-Silicium- und Mangangehalt erleidet. Die hierher gehörigen Öfen finden fast ausnahmslos Anwendung in der Eisenhüttenindustrie und zwar einerseits zur Gewinnung des Roheisens aus den Eisenerzen, die Hochöfen. und andererseits zur Erzeugung des zur Herstellung von Handelswaren dienenden Gießereiroheisens, die Kupolöfen. Die Ausführung eines Ofens letzterer Art der Firma Krigar und Ihssen in Hannover in zwei Anordnungen zeigen die Figuren 288 und 289.

Die genannte Firma gibt zur Kennzeichen ihres Ofens folgendes an:

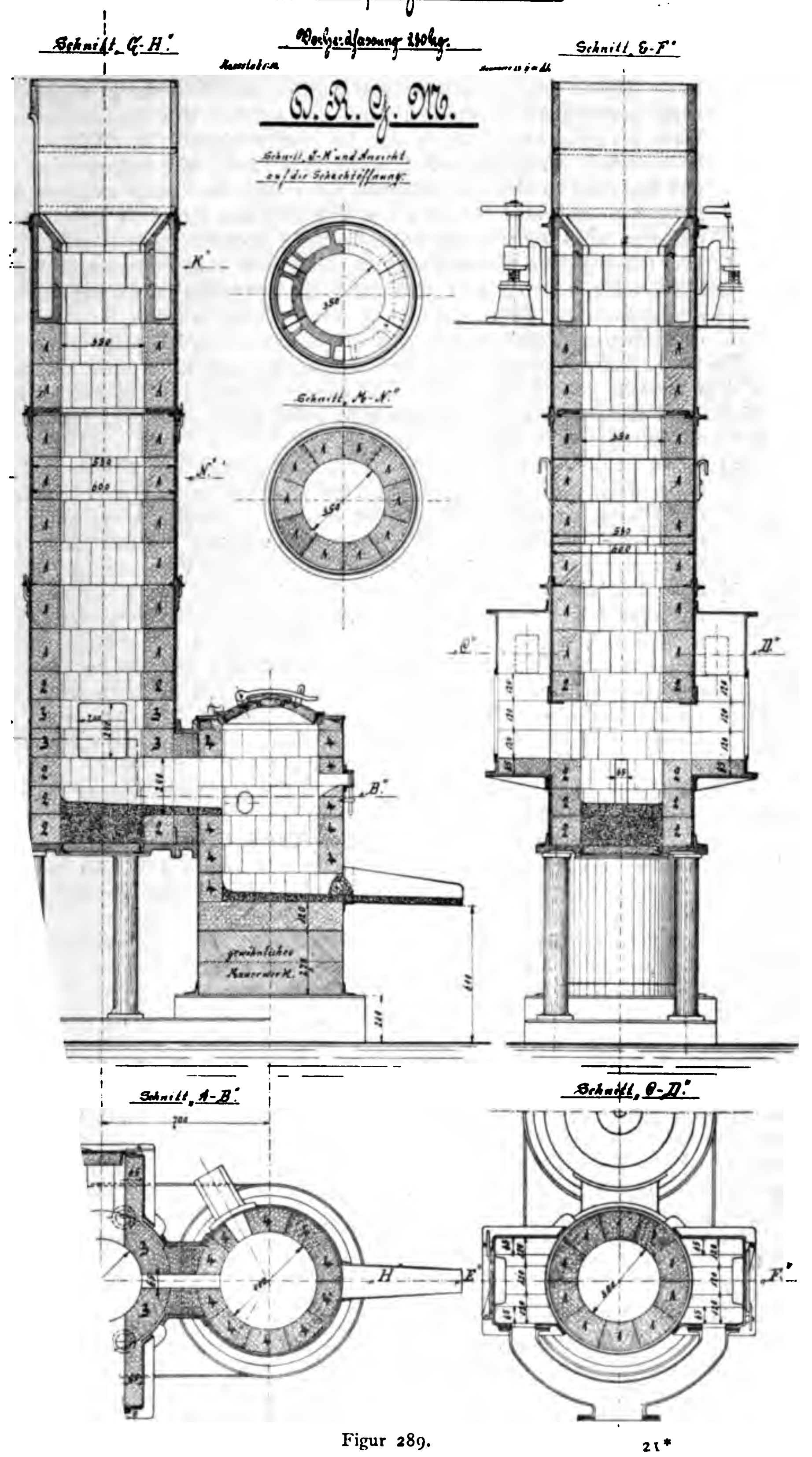
[1] Lexikon der gesamten Technik. 1. Aufl. 6. p. 604.

Die meisten Kupolofensysteme haben das Gemeinsame, daß die drei Teile des Ofens, der Schacht, der Schmelzraum und der Eisensammelraum, vertikal zueinander geordnet sind, also senkrecht übereinander liegen. Dieser Konstruktion hängen folgende Übelstände an:



Figur 288.

1. Beim Beginn des Schmelzens bedarf man zum Füllen im Sammelraum behufs Anheizens eine große Menge Koks (Füllkoks), welche zum größten Teil unter dem Niveau der Formen oder Düsen liegt, der Einwirkung


Klein-Kupolofen No. 0.
D. R. G. M.
Schnitt G-H.
Schnitt E-F.
Schnitt M-N.
Schnitt A-B.
Schnitt C-D.

Figur 289.

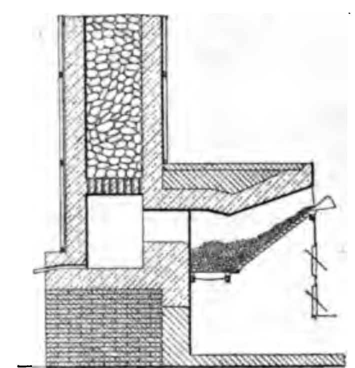
Da das Einsteigen eines Mannes in einen so kleinen Ofen behufs täglicher Ausbesserung des Ofenfutters unmöglich ist, so besteht der Mantel aus einem feststehenden Unterteil und drei abnehmbaren Mantelschüssen.

Die Bodenklappe gestattet ein bequemes Entleeren des Ofens nach Beendigung des Schmelzbetriebes.

Von den übereinander stehenden Mantelschüssen hängt der oberste, welcher mit eisernen Steinen ausgesetzt wird, auf zwei Schraubenwinden, durch die dieser leicht angehoben wird. Die beiden Mittelschüsse lassen sich darnach ebenfalls leicht mit einer Gabel und mittels eines kleinen Flaschenzuges herausschwenken und auf den Boden setzen, wo jede Reparatur usw. des Inneren bequem und schnell auszuführen ist, um den Ofen für eine neue Schmelzung vorzubereiten.

## B. Die Flammöfen.

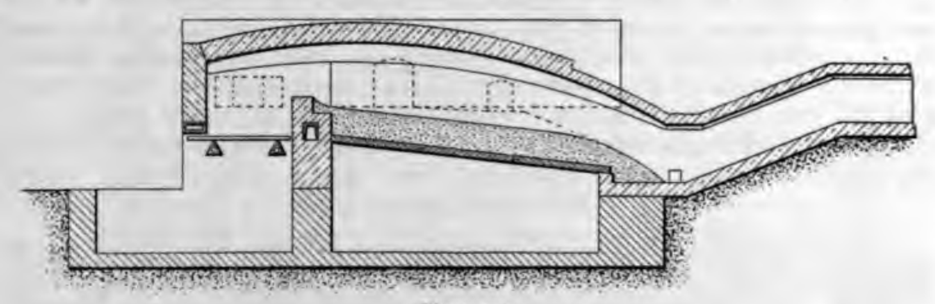
Der wesentliche Unterschied zwischen den Schacht- und Flammöfen ist darin zu erblicken, daß bei letzteren die Feuerung nicht direkt mit den zu erhitzenden Waren in Berührung kommt, vielmehr die direkt hinter der Feuerung abziehenden Flammen und hocherhitzten Gase durch bezw. über den Flammofen ziehen, in welchem sich das zu erhitzende Rohprodukt befindet. Wie aus vorstehendem hervorgeht, können auch die Flammöfen stehend angeordnet sein, jedoch sind dieselben in der Regel liegend ausgeführt. Die Anwendung eines stehenden Flammofens[1] zeigt Figur 290, welcher speziell zum Erhitzen und Konzentrieren wässriger Lösungen dient. Derselbe besteht aus einem gemauerten Turme, welcher mit einer Füllung aus feuerfestem Material, z. B. Tonrohrabschnitten, Chamottebrocken, Tonscherben, Quarzfindlingen u. dergl. von einem nahe über der Eintrittsstelle der Flamme liegenden Rost bis zur obersten Öffnung des Ofens versehen ist. Bei letzterer findet der Einlauf der zu konzentrierenden Flüssigkeit durch Zerteilungsrohre, Düsen u. dergl. statt. Seitlich von dem gemauerten Turm befindet sich die Feuerungsanlage, welche im vorliegenden Falle als Treppenrostfeuerung ausgebildet ist. Die von der obersten Stelle des Turmes über die Füllung niederrieselnde Flüssigkeit wird durch die aufsteigenden heißen Gase durch Verdunstung des Wassers allmählich konzentriert und fließt durch die Spalten des gleichfalls aus feuerfestem Material hergestellten Rostes in den unteren Sammelraum des Ofens und von hier in eine seitliche Rinne ab.


Figur 290.

Dasselbe Prinzip, die zu erhitzende Flüssigkeit in fein verteilter Schicht den aufsteigenden heißen Gasen auszusetzen, und hierdurch eine allmähliche Konzentrierung zu erreichen, findet in den ähnlich gebauten Glovertürmen zum Konzentrieren von Schwefelsäure Anwendung. Jedoch sind dieselben nicht durch gewöhnliche Feuergase, sondern durch die beim Abrösten der Schwefelmetalle entstehenden heißen Röstgase geheizt, welche nach dem Durchziehen durch den Turm in Bleiklammern geleitet und auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Wie bereits einleitend erwähnt, ist die gebräuchlichere Ausführungsform der Flammöfen diejenige der liegenden Öfen. Dieselben finden sowohl in der Eisenhüttenindustrie, wie auch in der speziellen chemischen Großindustrie ausgedehnte Anwendung. Man unterscheidet bei denselben: Öfen mit feststehender Sohle oder

[1] HÄUSERMANN, Industrielle Feuerungsanlage 1887, p. 23.

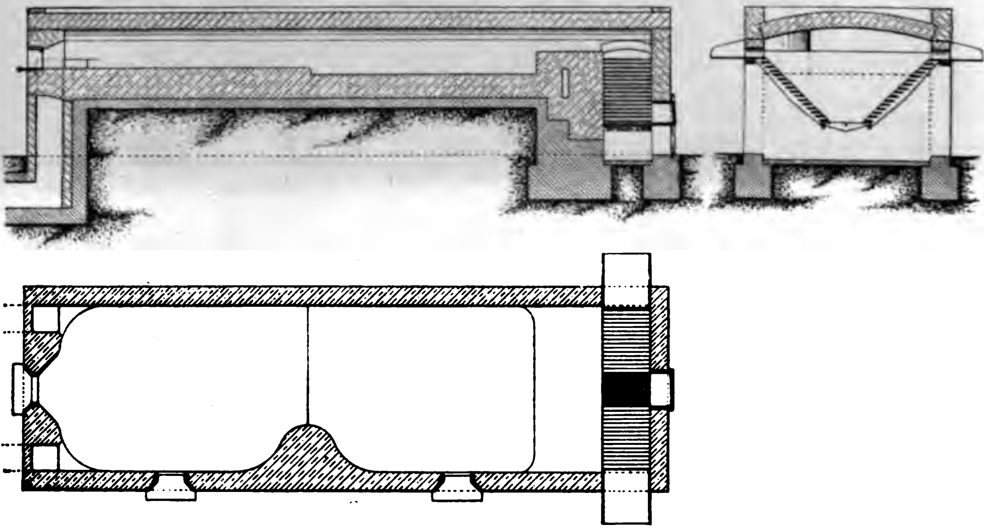
festem Feuerherd und solche mit beweglichem Herd, sogenannte rotierende Öfen, bei welchen wieder zwei Arten unterschieden werden, solche mit lotrechter und wagerechter Drehachse, erstere als rotierende Telleröfen, letztere als rotierende Zylinderöfen bekannt. Zwei Ausführungsformen der ersteren Art mit feststehender Ofenplatte sind in den Figuren 291 und 292 dargestellt.



Figur 291.

Der erstere Ofen ist ein Schweißofen, dessen Herdsohle aus einer äußeren Platte besteht, welche mit einer entsprechenden Sandschicht bedeckt ist. Hierauf werden die zu einem Paket vereinigten Schweißeisenluppen gebracht, welche durch die seitlichen Öffnungen durch die Putteleisen bearbeitet werden.

Die zweite Figur stellt einen englischen Sodaofen nach dem Leblancverfahren mit doppelter Treppenrostfeuerung dar, dessen Betrieb in der Weise



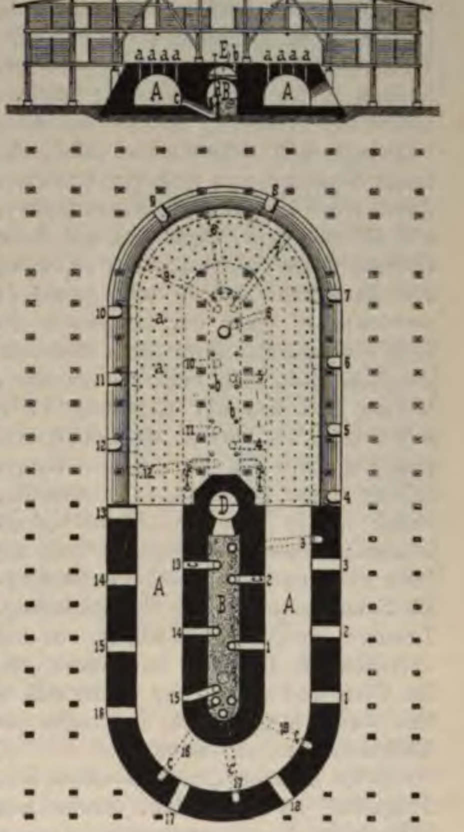
Figur 292.

vor sich geht, daß die in der Nähe des Fuchses (also ganz linksseitig in der Figur) behufs Vorwärmung auf der oberen Etage der Herdsohle eingeführte Charge aufgebracht und allmählich nach der Feuerbrücke (rechts) hingeschaufelt wird, um schließlich durch eine der seitlichen Öffnungen in die Nähe der letzteren auf der unteren Sohle herausgezogen zu werden. Der Betrieb dieses Ofens ist also ein kontinuierlicher, indem in gleichem Maße, wie am vorderen Ende das fertige Produkt herausgenommen wird, am hinteren Ende frisches Material durch die mittlere Öffnung eingeführt wird. Der Ofen arbeitet nach dem Gegenstromprinzip,

indem die heißesten Gase mit der Fertigware, welche am meisten getrocknet ist, zunächst in Berührung kommen, während die abgekühlten Gase zum Vorwärmen der frischen Ware dienen.

Gewissermaßen als Kombination der Schachtöfen und zwar speziell der Schachtbrennöfen und der Flammöfen kann der in der keramischen Industrie zu fast ausschließlicher Anwendung gelangte, nach seinem Erfinder, dem Baumeister FRIEDRICH HOFFMANN benannte HOFFMANNsche Ringofen bezeichnet werden, welcher zum Brennen von Ziegeln, Zementklinkern, Tonwaren usw. Anwendung findet. Hinsichtlich seines Betriebes kann derselbe zu den kontinuierlich fortschreitenden Feuern gerechnet werden. Die Konstruktion desselben ist aus Figur 293[1] zu ersehen.

Einer ausführliche Beschreibung derselben am unten angeführten Orte ist nachfolgendes entnommen.



Figur 293.

Derselbe besteht im wesentlichen aus einem ringförmig in sich selbst zurückkehrenden Ofenkanal (Brennkanal), von außen an verschiedenen Stellen zugänglich und verschließbar, im Inneren an gleichvielen Stellen mit abstellbaren Abzügen in den Schornstein versehen. Wird ein Zugang von außen und ein Abzug zum Schornstein im Inneren geöffnet, so entwickelt sich zwischen beiden Stellen ein nach dem Schornstein gerichteter Luftzug, der an den im Ofenkanal zu brennenden Waren (Steine usw.) vorbeistreicht, die dem Zugang nächstgelegenen abkühlt, das zwischen Zugang und Rauchabzug um die zu brennenden Waren befindliche Feuer anfacht und die dem letzteren entzogene Wärme zur Vorwärmung anderer, hinter dem Feuerherd liegender, demnächst zu brennender Ware auszunützen gestattet. Die dem offenen Zugang nächstgelegenen Waren werden durch die Abkühlung zum Herausnehmen geeignet und können durch frische (ungebrannte) ersetzt werden usw., so daß das Ausnehmen und Einsetzen der Waren ohne Unterbrechung möglich ist. Die ersten Ringöfen hatten einen kreisförmigen Grundriß; neuerdings ist die beliebteste Grundrißform jene eines länglichen Rechteckes mit abgerundeten Enden, wie sie in Figur 293 dargestellt ist.

Hier sind: *A* der in sich selbst zurückkehrende Brennkanal, *B* der Rauchsammler, *CC* die Rauchfüchse, welche durch die Glocken *d* abgeschlossen oder geöffnet werden können, *D* der Schornstein, *E* ein oberer Schmauchkanal, der mittels der Kanäle *ff* um den Schornstein herumgeführt ist; *aa* die Öffnungen zum Einbringen des Brennmaterials, *bb* die Öffnungen zur Überführung der

[1] Lexikon der ges. Technik. 1. Aufl. 6. p. 607. Figur 7.

warmen Luft von den abkühlenden Kammern nach dem Schmauchkanal bezw. von da nach den vorzuwärmenden Abteilungen.

Der Betrieb dieses Ringofens mit einer Trockenetage neben dem Ofen in Höhe des oberen Fußbodens und einer über demselben ist folgender: Angenommen, die Abteilung 6 sei im Vollfeuer, so befinden sich die hinter derselben liegenden Abteilungen 5, 4, 16 in Abkühlung, die vor derselben liegenden 7, 8, 12 in Vorglut; Abteilung 13 wird geschmaucht, Abteilung 14 wird eingefahren und Abteilung 15 ausgefahren; die Rauchglocken *d* der Abteilungen 13, 12 und 14, eventuell noch eine mehr, sind gezogen, um die Rauch- bezw. Schmauchgase nach dem Schornstein *D* abzuführen; die Befeuerung erfolgt durch die Heizrohre *a* der Abteilung 6 (d. h. durch Einstreuen des Brennmaterials in die glühenden Steinmassen von oben); die betreffenden Deckel werden nach jedesmaligem Einfüllen sofort wieder geschlossen und bleiben wie alle übrigen Heizdeckel geschlossen; das Brennmaterial verbrennt, sowie es mit den glühenden Steinen in Berührung kommt; hinter der Abteilung 12 ist ein Schieber, ebenso hinter der Abteilung 13, so daß die in letzterer stehenden Steine zwischen zwei Schiebern sich befinden und daher einerseits abgeschlossen, andererseits aber auch keine Nebenluft von größerem Umfange erhalten können. Diese Abteilung wird zum Zwecke der Vorwärmung ihres Inhaltes vorgeschmaucht, was in der Weise geschieht, daß sie mit dem Schmauchkanal *E* in Verbindung gebracht wird. Hierzu dienen eiserne, unten offene Blechrohre, welche auf eine oder mehrere Heizrohrreihen der Abteilung und auf die korrespondierenden Rohre *b* des Schmauchkanals gelegt werden; auf einer der kühlenden Abteilungen 17 oder 18 werden ebensolche Rohre aufgelegt. Nun saugt der Schornstein die Luft aus der Abteilung 13 an; die Luft kann sich bequem nur aus dem Schmauchkanal *E* ersetzen, in welchen warme Luft aus der Abteilung 17 tritt, die Steine vorwärmend. (Man erhält schönere Ware, wenn die zu brennenden Steine bereits auf etwa 100° vorgewärmt sind, ehe sie mit den Rauchgasen in Berührung kommen.) Ist die Abteilung 6 gar gebrannt, so werden die vorhergehenden Abteilungen erwärmt sein, damit sie in schärfere Hitze kommen, bezw. in Garbrand genommen werden können; es wird eine Kammer mit frischen Steinen gefüllt, eine andere wird entleert sein, und die Abteilung 16 wird ausgefahren werden können. Es sind dann die Schmauchrohre um eine Abteilung weiter vorzuschieben, ebenso die Schieber. Letztere wurden im Anfang aus Eisen angefertigt, bald aber zeigte sich als vorteilhafter, dieselben aus einem verbrennbaren Stoffe anzufertigen; man ließ sie im Ofen und sorgte nur dafür, daß sie zur richtigen Zeit verbrannten, was lediglich dadurch geschieht, daß man sie zerreißt, wodurch der eindringende heiße Luftstrom sie bald zerstört.

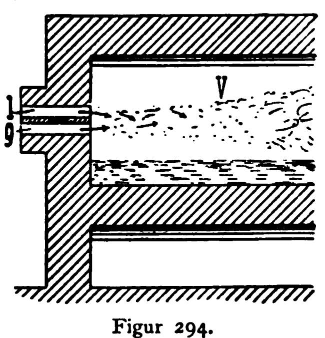
In neuerer Zeit sind diese Öfen, um Verunreinigungen der Waren durch Flugasche zu vermeiden, sowie, um einen leichteren Betrieb zu erzielen, mit zahlreichen Veränderungen versehen worden, namentlich sind dieselben auch als Gasringöfen mit Gasfeuerung ausgeführt worden.[1]

Für viele Zwecke der keramischen Industrie, insbesondere aber auch für die Glasindustrie, sind die vorgenannten und vorbeschriebenen Systeme der Flammöfen jedoch nicht geeignet, da einerseits mit denselben nicht die für viele Prozesse erforderlichen, sehr hohen Temperaturen erzielt werden können, und andererseits die Regulierungsfähigkeit und Gleichmäßigkeit der Flamme keine genügende bezw. vollkommene ist. Aus diesem Grunde kam man sehr bald zur Verwendung gasförmiger Brennstoffe, indem bei denselben einmal je nach der Wahl des brennbaren Gases, z. B. bei Anwendung von Wassergas wesentlich höhere Temperaturen, als bei den gewöhnlichen Rostfeuerungen mit festen

[1] Näheres hierüber siehe in den Fachwerken der keramischen Industrie und am vorher angeführten Orte p. 610, Literaturangabe.

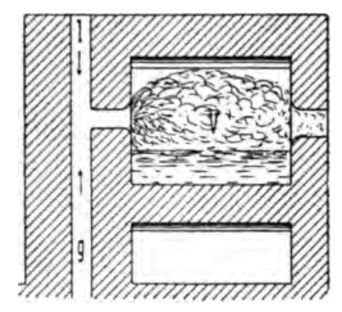
Brennstoffen erzielt werden können, und andererseits die Möglichkeit einer vollkommenen Verbrennung bei richtiger Mischung mit der zu derselben erforderlichen Luftmenge, sowie einer genauen Regelung der Verbrennungstemperatur durch geeignete Zusammensetzung der zur Verbrennung gelangenden Gemische gegeben war.

Die schematische Anordnung einer solchen Gasfeuerung ist in Figur 294 dargestellt. In den Verbrennungsraum *V* tritt das Gas durch den Kanal *g* und die Verbrennungsluft durch den Kanal *l* ein, so daß die Mischung beider erst nach erfolgtem Eintritt in den Raum stattfindet, also Explosionen vermieden werden. Um die Mischung zu fördern, wird das leichtere Brenngas immer unterhalb, der schwere Luftstrom oberhalb, beide jedoch möglichst nahe nebeneinander eingeführt. Die entstandene Flamme bestreicht die im Ofen enthaltene Ware gleichmäßig auf der ganzen Länge hin. Bei der in Figur 295 dargestellten Zuführung findet noch eine bessere und schnellere Mischung dadurch statt, daß die Luft durch einen senkrechten Kanal von oben herab, das Gas dagegen durch einen senkrechten Kanal *g* von unten herauf zugeführt wird, wobei durch das Aufeinanderprallen beider Gasströmungen eine innige Mischung derselben vor dem Eintritt in den Verbrennungsraum *V* bewirkt wird.



Figur 294.

Für die Erzeugung der höchst möglichen Temperaturen sind die Gasfeuerungsanlagen durch die Verbindung mit Regeneratoren vervollkommnet worden, welche zuerst von FRIEDRICH und WILLIAM SIEMENS im Jahre 1856 angewandt wurden, wobei Temperaturen von etwa 2000° erzielt wurden. Im Jahre 1867 wandte WILLIAM SIEMENS diesen Regenerativofen auch zur Herstellung von Flußeisen an, und zwar in einer Fabrik der Firma GEBR. MARTIN, wodurch dieser Regenerativofen den Namen Siemens-Martinofen erhielt.



Figur 295.

Unter Regeneratoren ganz allgemein kann man Einrichtungen verstehen, welche den Zweck haben, sowohl das Verbrennungsgas, als auch die Verbrennungsluft vor der Verbrennung stark zu erhitzen, indem die Wärme der aus dem Ofen abziehenden Feuergase, welche nahezu noch die Verbrennungstemperatur besitzen, denselben in meist unterhalb der Öfen gelegenen, mit Chamottesteinen oder anderen feuerfestem Material angefüllten Kammern entzogen, dieselbe also in dem Füllmaterial aufgespeichert wird. In Figur 296[1] ist die Anordnung und Wirkungsweise des SIEMENSschen Regenerativgasofens dargestellt.

In den Ofenraume *V*, beispielsweise einen Schmelzofen für Glasmasse, treten bei *L* und *G* der Luft- und Gasstrom ein, verbrennen in dem Ofen und ziehen durch die Kanäle $L_1$ und $G_1$ wieder aus, worauf sie durch senkrechte Kanäle in die mit Chamottesteinen ausgesetzten Kammern *I* und *II* niederfallen.

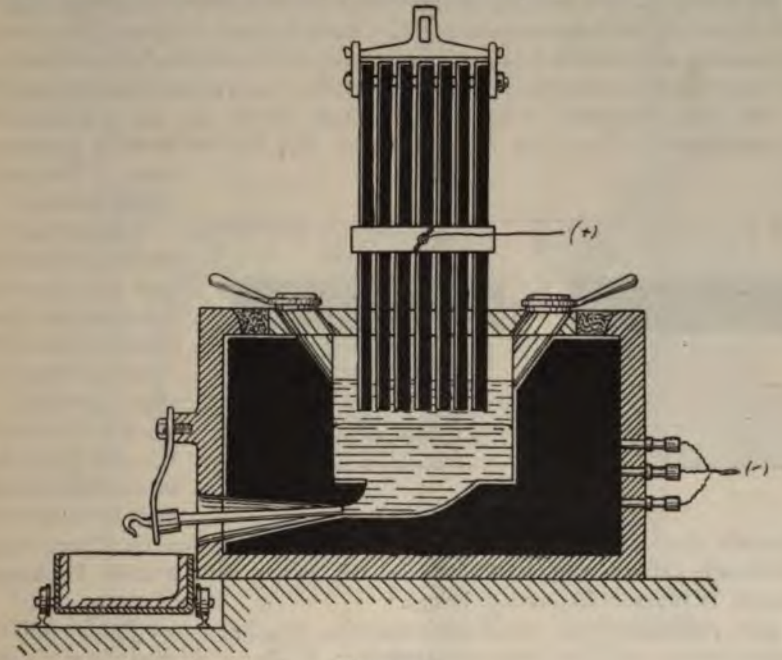
Hier geben sie ihre Wärme an die Steine mehr oder weniger vollständig ab, indem diese bis zur lebhaften Glut erhitzt werden; die Gase ziehen dann weiter in der Richtung der Pfeile *I* und *II*, Grundriß der Figur 296, durch den Fuchs nach dem Schornsteine. Das aus dem Generator kommende Gas aber zieht in der

[1] Lexikon der gesamten Technik, 1. Aufl. **4.** p. 249. Figur 36, 37.

## C. Die elektrischen Schmelzöfen.[1]

Bei ihnen dient die durch elektrische Energie erzeugte Wärme zur Erreichung sehr hoher Temperaturen, wie sie durch keine anderen Wärmequelle erreicht werden können. Auch ist der Vorteil der elektrischen Öfen in der Möglichkeit begründet, fast beliebig große Wärmemengen auf einen beliebig kleinen Raum zu konzentrieren, sowie darin, daß der Prozeß unabhängig ist von den Einflüssen des Ofenbaumaterials, der Feuergase und anderer Nachteile der mit direkter oder indirekter Flammenheizung versehenen Öfen.

Bezüglich der Wirkungsweise des elektrischen Stromes in den verschiedenen Öfen dieser Art sind nach Borchers[2] zwei Erhitzungsarten zu unterscheiden, nämlich diejenige, bei welcher die Erhitzung bei gleicher Entfernung der Pole der Hauptleitung, aber großen Stromstärken durchgeführt wird, die Widerstands-




Figur 297.

erhitzung mit niedrigen Spannungen, und diejenige, bei welcher mit hohen Spannungen und geringen Stromstärken gearbeitet wird, die Lichtbogenerhitzung.

Bei beiden Methoden lassen sich wieder zwei Arten unterscheiden, je nach der Art und Weise des Widerstandes bezw. der zu erhitzenden Substanz. Man erhält dann folgende vier Hauptklassen von Öfen:

1. Öfen mit Widerstandserhitzung.
   A. Die zu erhitzende Substanz ist selbst als Leitungswiderstand in einen Stromkreis eingeschaltet;
   B. die zu erhitzende Substanz befindet sich mit einem elektrisch erhitzten Widerstande in Berührung.

---

[1] Unter Benutzung der Schrift: Entwickelung, Bau und Betrieb der elektrischen Öfen von Dr. W. Borchers. Halle a. S. 1897; s. auch W. Borchers, Elektrometallurgie 1903; H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. **9.** p. 647. 1903; Neuburger, Zeitschr. f. angew. Chem. **18.** p. 481, 529, 1841. 1905. Vergl. auch Handb. der angew. physikal. Chemie: F. Haber: Elektrothermie. — [2] a. a. O. p. 8.

2. Öfen mit Lichtbogenerhitzung.

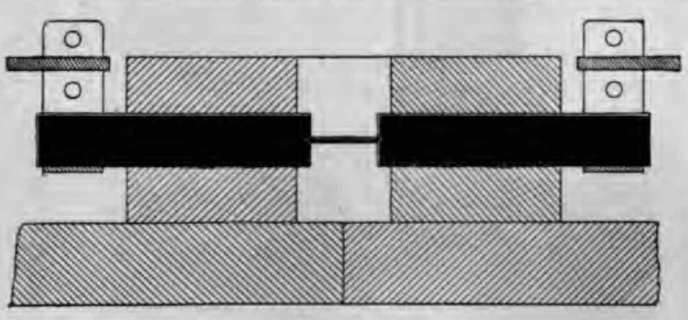
A. Die zu erhitzende Substanz bildet einen oder beide Pole eines Lichtbogens;

B. die zu erhitzende Substanz befindet sich in einem durch Lichtbogen erhitzten Raume.

Zur ersten Gruppe gehört u. a. der Heroultofen, der Cowlesofen. Beim ersteren Ofen wird ein zwischen zwei einfache Leiter eingeschalteter Widerstand, ein Elektrolyt, erhitzt, z. B. Aluminiumoxyd.

Der Heroultsche Ofen ist in Figur 297 schematisch dargestellt. Das Schmelzgefäß ist mit Kohlenfutter versehen, welches mit dem zu Beginn des Betriebes einzuschmelzenden Metall in eine Schmelze von Aluminiumoxyd und Flußmitteln die Kathode bildet, während die Anode aus einem Block von Kohlenplatten besteht, welcher durch den Deckel des Schmelzgefäßes durchgeführt ist und in die Schmelze eintaucht. Durch Kiliani ist dieser Ofen derart verbessert worden, daß, während beim Heroultofen nur Aluminiumbronze (Aluminium — Kupfer) gewonnen werden konnte, in diesem Ofen reines Aluminium dargestellt wird.

Bei dem originellen Ofen von Kjellin bildet das zu schmelzende Beschickungsmaterial (Eisen zur Stahlbereitung) die sich erhitzende Sekundärspule eines Wechselstromtransformators.



Figur 298.

Einen Ofen der zweiten Gruppe, bei welchem also die zu erhitzende Substanz mit dem elektrisch erhitzten Widerstand in Berührung ist, zeigt Figur 298. Hierbei wird zwischen die, aus zwei dicken Kohlenstäben bestehenden Pole einer Leitung ein dünner Kohlenstab eingesetzt, welcher die, in dem ihn umgebenden Raum eingefüllte zu erhitzende Masse von innen heraus bei seiner sehr starken Erhitzung zum Schmelzen bezw. zur Reduktion bringt.[1]

Zur dritten Gruppe den Lichtbogenöfen mit Polen aus der zu erhitzenden Substanz gehören die Öfen der amerikanischen Willson Aluminium Company, welche namentlich zur Calciumkarbiddarstellung benutzt werden, der Tennerofen[2] und die Konstruktionen von Thwaite, Allen, Rathenau und anderen. Das Wesentliche dieser Öfen besteht in der Erzeugung eines Lichtbogens zwischen zwei Elektroden, deren eine stets aus Kohlenstäben besteht, welche mit der auf die andere Elektrode aufzugebenden Masse, z. B. dem Kalk bei der Karbidfabrikation eine chemische Reaktion eingehen soll.

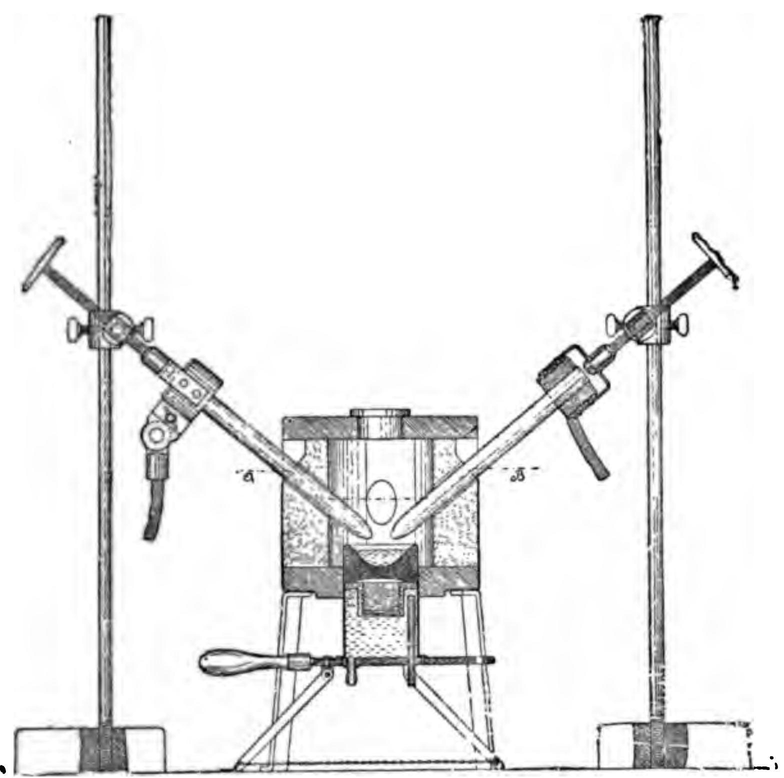
Ein Beispiel der vierten Gruppe, bei welcher sich die zu erhitzenden Körper in einem, durch den Lichtbogen erhitzten Raum befinden, ist in Fig. 299 dargestellt. Dieselbe zeigt die Ausführung eines kleineren Schmelzofens der „Deutschen Gold- und Silberschmiedeanstalt“ vorm. Rössler, Frankfurt a. M. Die beiden Elektroden sind an kräftigen, mit Universalgelenk versehenen Stativen befestigt und können durch am oberen Ende angebrachte Schraubenspindeln genau eingestellt werden, bezw. nach erfolgter Abnutzung nachgeschoben werden. Die Stromzuleitung erfolgt durch Kabel am oberen Ende der Elektroden. Der auswechselbare Boden oder Schmelztiegel ist mit einer Wasserkühlung versehen, durch welche das kältere Wasser durch ein längeres Rohr mög-

[1] Ähnliche Ausführungen zeigen die deutschen Patentschriften Nr. 80462, 85021, 85197. — [2] Deutsche Patentschrift Mr. 88364.

lichst nahe der obersten Zone des Kühlmantels zugeführt werden kann, während das erwärmte Wasser am Boden abfließt. Dieser im wesentlichen für kleine Schmelzprozesse bestimmte Ofen ist jedoch vorbildlich auch für größere Ausführungen.

Zur Ablenkung oder Dehnung der Lichtbogenflamme in bestimmten Richtungen wird die Wirkung starker Elektromagnete benutzt wie z. B. in dem Lichtbogenofen von BIRKELAND und EYDE zur Herstellung von Salpetersäure aus Luft.

Weitere Ausführungen solcher Öfen sind zunächst diejenigen von MOISSAN, mittelst dessen es dem französischen Gelehrten gelang, schwarze und auch



Figur 299.

klare Diamanten herzustellen und auch Kalk, Magnesia, Kieselsäure usw. zu schmelzen bezw. zu verflüchtigen.

Nach BORCHERS[1] gelten für die Lichtbogenlängen, die Kohlenstärken, den Stromverbrauch usw. die in den folgenden Tabellen angeführten Werte.

| Elektromotorische Kraft in Volt | Stromstärke in Ampere | Energieverbrauch in Watt | Kohlenquerschnitt im ganzen qmm | Kohlenquerschnitt per Ampere qmm | Lichtbogenlänge in mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 39 | 5,0 | 195 | 38 | 7,6 | 3.0 |
| 46 | 8,6 | 395 | 95 | 11 | 3,0 |
| 49 | 12,3 | 602 | 165 | 13 | 3,5 |
| 49 | 11,1 | 543 | 165 | 14 | 4,1 |
| 47 | 13,1 | 615 | 111 | 8 | 5,1 |
| 48 | 18,1 | 868 | 203 | 11 | 5,5 |
| 48,5 | 20,0 | 970 | 203 | 10 | 7,0 |
| 49 | 21,8 | 1068 | 203 | 9 | 7,5 |

[1] a. a. O. p. 60 u. 61.

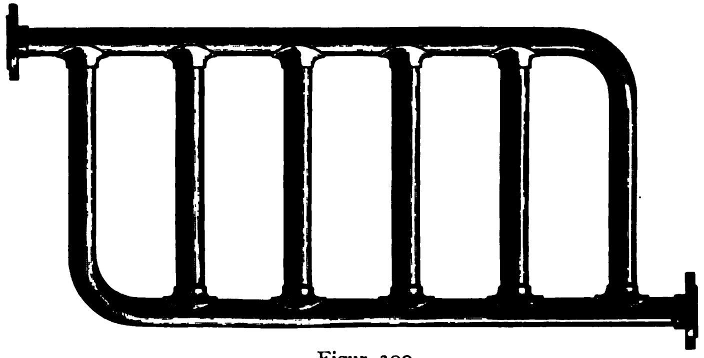
Für 500 Volt gilt die folgende Tabelle, welche ebenso wie die obige Tabelle zeigt, daß die Lichtbogenlänge, nachdem die zur Aufrechterhaltung des Bogens erforderliche Kraft erreicht ist, von der Stromstärke abhängt.

| Stromstärke in Ampere | Energieverbrauch in Kilowatt | Höchste Entfernung der Pole beim Überspringen in mm | Geringste Entfernung der Pole, bei welcher beim Öffnen des Stromkreises kein Lichtbogen entsteht in mm | Länge des dauernden Lichtbogens in mm |
|---|---|---|---|---|
| 10 | 5 | 6 | 6 | 25 |
| 20 | 10 | 12 | 18 | 51 |
| 30 | 15 | 30 | 51 | 68 |
| 40 | 20 | 51 | 57 | 81 |
| 50 | 25 | 57 | 64 | 90 |
| 60 | 30 | 77 | 82 | 94 |
| 70 | 35 | 77 | 86 | 102 |
| 80 | 40 | 86 | 91 | 104 |
| 90 | 45 | 90 | 97 | 112 |
| 100 | 50 | 96 | 102 | 114 |

Die Temperatur des Lichtbogens beträgt nach neueren Messungen bezw. Beobachtungen in der nächsten Nähe des positiven Pols etwa 3500° C., während die Temperatur im Bogen selbst 3500—4000° betragen soll, an der Kathode dagegen wesentlich geringer ist, nämlich nur 270° C.[1]

## § 2. Heiz- und Kochgefäſse.

Das Gemeinsame aller dieser Einrichtungen und Apparate besteht in der Anwendung eigenartig geformter Rohrschlangen, sogenannter Heizschlangen, welche je nach den in den Gefäßen zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten aus Kupfer, Eisen, Stahl, Blei oder Zinn, seltener aus Ton oder Porzellan hergestellt sind.



Figur 300.

Die hauptsächlichsten charakteristischen Formen dieser Heizschlangen sind in den Figuren 300—306 dargestellt und ohne weiteres verständlich. Wie zu ersehen, erfolgt bei denselben der Ein- und Austritt der Heizflüssigkeit (Dampf, Warmwasser, Luft, Öl usw.) entweder auf derselben Seite der Gefäße, oder dieselbe tritt unten ein

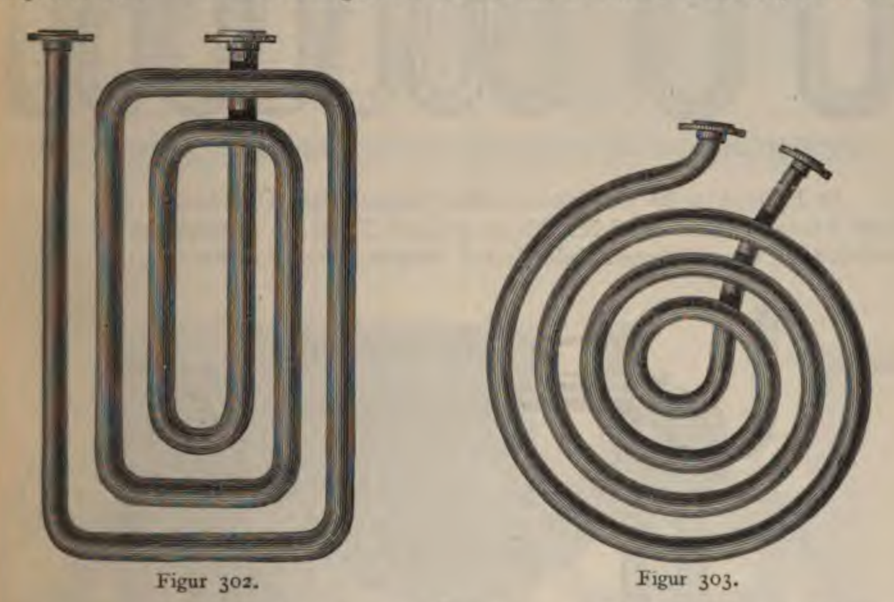
[1] Näheres s. Handb. der angew. phys. Chemie: F. Haber, physikal. chem. Technologie der Verbrennung und Heizung mit einschl. der Elektrothermie. — do.: R. Lorenz, Feuerflüssige Elektrolyse. — Haber, Grundriß der techn. Elektrochemie. — Ahrens, Elektrochemie. 1903. — Borchers, Elektrometallurgie. 3. Aufl. 1903.

und am oberen Ende aus, wodurch eine natürliche Zirkulation der heißeren, also leichteren Flüssigkeit von unten nach oben stattfindet. Die Schlangen können ent-



Figur 301.

weder in die Gefäße selbst im Innern eingesetzt oder auch in den Mantel derselben eingebaut sein. Die Ausführungen der Gefäße mit und ohne Rührwerk, offen oder



Figur 302. Figur 303.

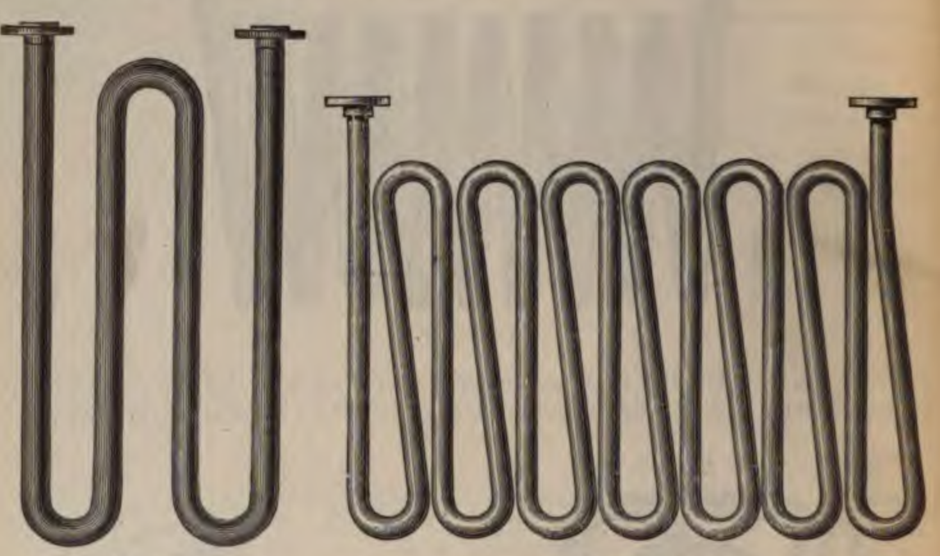
geschlossen, feststehend oder beweglich, für normalen Luftdruck oder Vakuum- oder hohen Überdruck bestimmt, mit oder ohne besonderen Heizmantel (für



Figur 304.

Dampf, heißes Wasser, Öl usw.) ausgerüstet, sind je nach dem Verwendungszweck außerordentlich verschieden und sollen nur einige Formen derselben im folgenden besprochen werden.

In den Figuren 307—309 sind zunächst einige Kippkessel der Firma C. HECKMANN[1] abgebildet, deren letzterer mit einem durch eine vertikale Welle beweglichen Rührwerk und Heizmantel versehen ist.



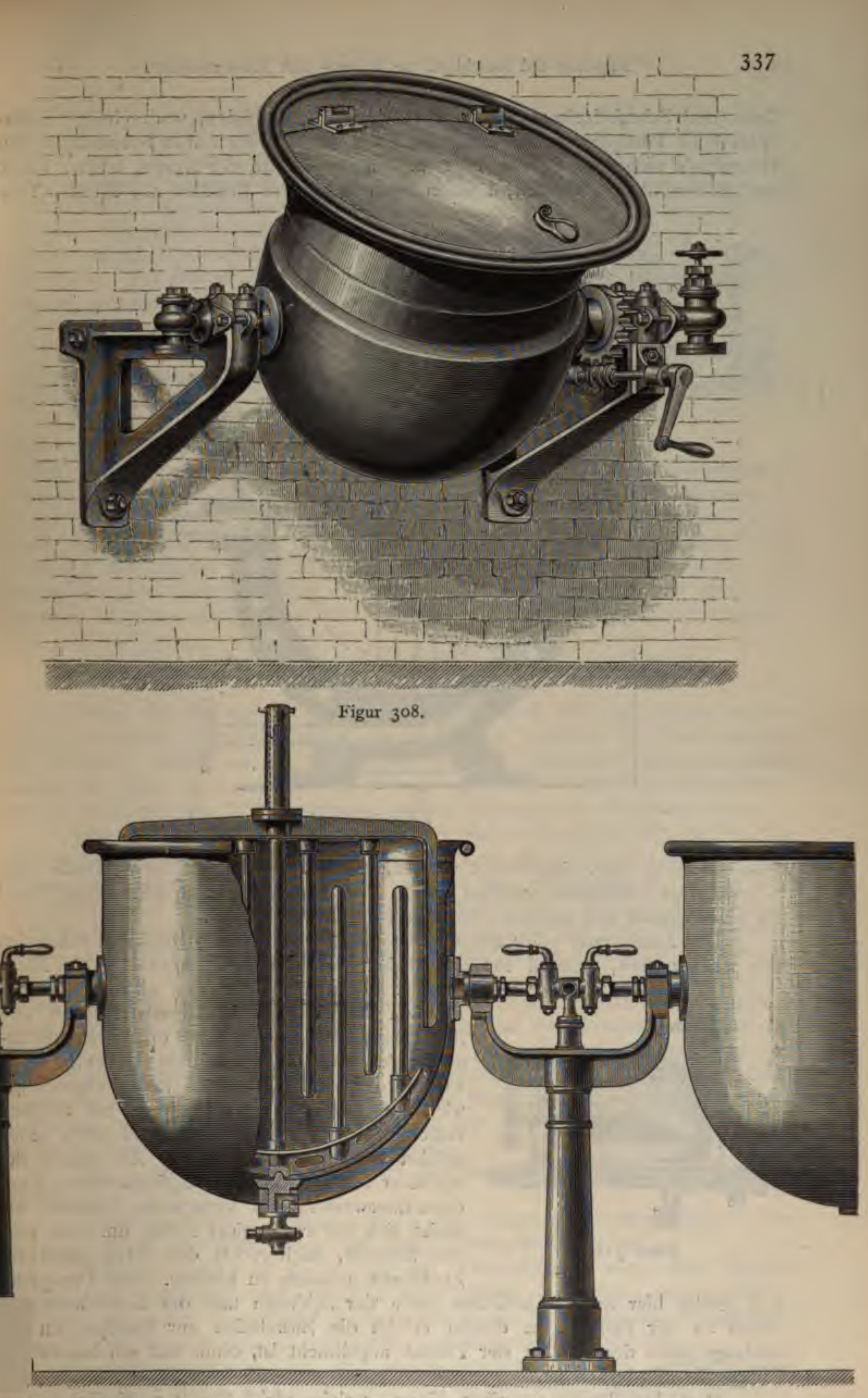
Figur 305. Figur 306.

In Figur 310 ist ein feststehender, sogenannter Ölbadkessel der früheren Firma Eisengießerei und Maschinenfabrik TH. & AD. FREDERKING in Leipzig-Lindenau mit eingegossenen Heizspiralen dargestellt, welche jetzt von der Sangerhäuser Maschinenfabrik ausgeführt werden. In die gußeisernen Wandungen desselben sind starkwandige schmiedeeiserne Rohre so eingegossen, daß



Figur 307.

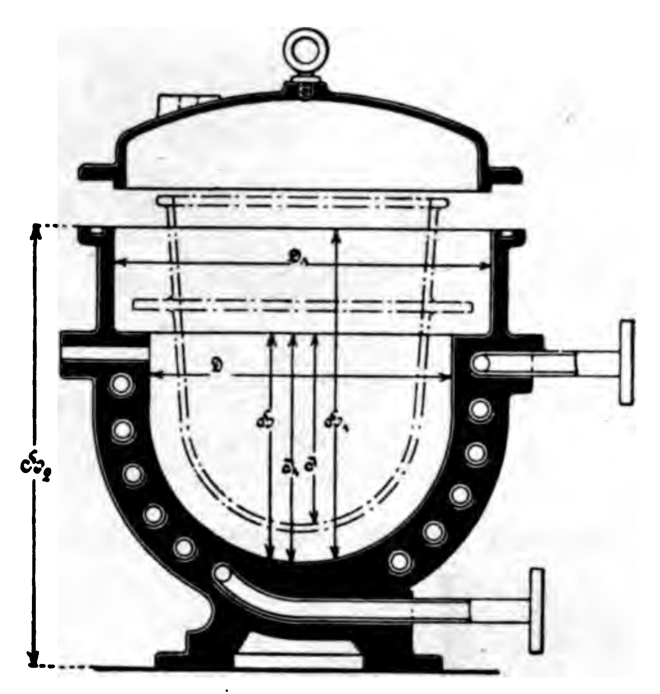
[1] Berlin SO., Görlitzerufer 9.



Figur 308.

Figur 309.

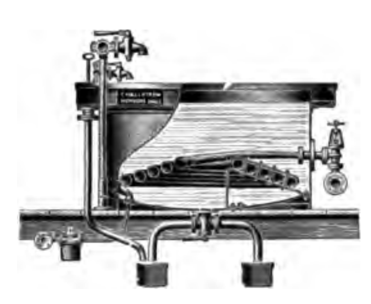
Guß- und Schmiedeeisen eine engverbundene Masse bilden, wodurch eine außerordentliche Festigkeit erzielt wird und diese Kessel sehr hohen Spannungen des Heizmittels ausgesetzt werden können. In das Innere der Kessel, welche durch Deckel verschlossen werden, können noch besondere Einsätze aus Metall, Ton,



Figur 310.

Porzellan, Glas usw. eingebracht werden, in welchen erst der Koch-, Heiz- oder Schmelzprozeß ausgeführt werden kann. Die genannte Firma führt diese Kessel für einen Inhalt des inneren Einsatzes von 15—105 l aus.

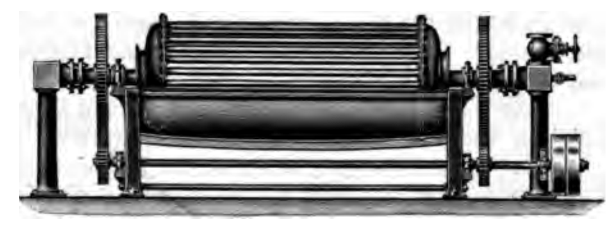
Die Ausführung eines solchen Kochgefäßes zum Aufkochen und Einsieden von Zuckersäften, speziell für Rohrzucker der Firma F. HALLSTRÖM in Nienburg a. S. ist in Figur 311 abgebildet. Die Pfannen sind mit Zulauf für den Rohsaft und für Wasser sowie mit einer am oberen Rande angebrachten ringsherum laufenden Schaumrinne, in welche der sich bildende Schaum abgeschöpft wird und durch einen besonderen mit Stöpselverschluß versehenem Schaumablaß nach unten geführt werden kann, versehen. Am Boden des mit einer Dampfschlange, Dampfeinlaßventil, Kondensationswasserabfluß versehenen Gefäßes befindet sich ein zweiwegiger Hahn, um nach links den Schaum, nach rechts den fertig gekochten Zuckersaft ablassen zu können. Der Dampfeintritt erfolgt hier an der höchsten Stelle der Schlange und der Kondenswasserabfluß an der tiefsten, in dessen erfolgt die Zirkulation zur Genüge, da die Schlange nahe dem Boden der Pfanne angebracht ist, ohne daß ein besonderes Rührwerk erforderlich ist.



Figur 311.

Eine Ausführung derselben Firma, welche gleichfalls zum Eindicken von

Rohrzuckersaft dient, die sogenannte verbesserte WETZELsche Pfanne ist in Figur 312 dargestellt. Dieselbe wird an Stelle der offenen Verdampfpfannen verwendet und hat diesen gegenüber den Vorteil, daß die Verdampfung bei einer viel niedrigeren Temperatur beendet ist, als dies in offenen Pfannen möglich ist, wodurch ein Anbrennen des Zuckers ausgeschlossen ist. Ferner ermöglicht die große Heizfläche, zur Beheizung niedrig gespannte Dämpfe zu verwenden. Für gewöhnlich wird der Abdampf der vorhandenen Dampfmaschinen hierzu benutzt.


Figur 312.

Die eigentliche Pfanne wird von einem Gefäß gebildet, das von zwei gußeisernen, durch Winkeleisen miteinander verbundenen Böcken getragen wird. Die Heizvorrichtung besteht aus zwei Heizkörpern, in deren Böden die kupfernen oder messingnen Heizrohre befestigt sind und die je einen hohlen, gußeisernen, mit Stopfbüchse gedichteten Zapfen tragen. Die Drehung der ganzen Heizvorrichtung erfolgt durch zwei Zahnräderpaare, von denen die Antriebräder auf einer durchgehenden Welle sitzen. Durch diese Anordnung wird vermieden, daß die Heizrohre auf Torsion beansprucht werden.

## § 3. Abdampf- und Verdampfapparate, Vakuumverdampfer.

Findet das Verdampfen derartig energisch statt, daß sich bereits in den Abdampfpfannen Kristalle ansetzen, so sind diese Apparate mit Vorrichtungen zu versehen, welche ein Ansetzen derselben am Boden der Pfanne möglichst vermeiden sollen, und mit solchen Anordnungen, welche für ein Fortschaufeln der Kristalle aus den Abdampfpfannen bereits während des Betriebes sorgen.

Eine Einrichtung, welche zunächst ein energisches Umrühren der in der Pfanne befindlichen Flüssigkeit, aber auch ein Loskratzen etwaiger Kristalle vom Boden der Pfanne bezwecken soll, ist in Figur 313 wiedergegeben, welche eine Ausführung der oben genannten Firma Sangerhäuser Aktien-Maschinenfabrik darstellt. Das umlaufende Rührwerk, welches sich auf einer stehenden Welle befindet, trägt zwei liegende Arme, welche durch Kegelräder fortwährend gedreht werden. Eine andere Ausführung einer Abdampfvorrichtung ist die THELENsche Pfanne, eine halbzylindrische längliche Mulde, welche durch einen Dampfmantel geheizt wird, in deren Zylinderachse eine lange, mit vier Armkreuzen versehene Welle angeordnet ist. An den Enden der Armkreuze befinden sich vermöge ihres Eigengewichtes stets lotrecht niederhängende Schöpfschaufeln, welche beim Umlaufen des Armkreuzes die am Boden der Pfanne sich ansetzenden Kristalle abschaben, emporheben und über den Rand der offenen Pfanne in eine seitlich daneben angebrachte Sammelrinne auswerfen.

Die Ausführung einer kompletten Eindampfanlage der oben genannten Firma ist in Figur 314 dargestellt.

Die Heizung erfolgt hierbei indirekt durch stark überhitztes Wasser. Die genannte Firma gibt über dieses eigenartige System folgendes an.

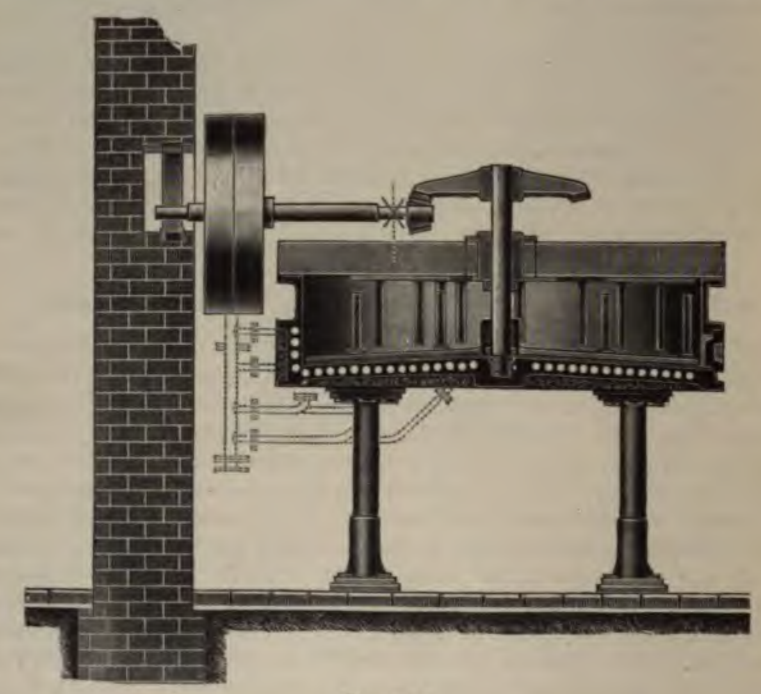
Heißwasseranlagen in Verbindung mit Patentgefäßen nach dem System FREDERKING empfehlen und bewähren sich überall da bestens, wo in offenen Gefäßen oder unter Druck oder Vakuum bei hohen Temperaturen eingedampft, geröstet, geschmolzen, gekocht, destilliert oder getrocknet werden soll.

Sie sind also überall dort anzuwenden, wo Heizdampf zur Erreichung bestimmter hoher Temperaturen nicht genügt und wo eine direkte Beheizung mit Feuer

nicht angewendet werden kann. Mit Heißwasserheizung können Temperaturen bis 400° C in den Gefäßen erreicht werden. Da der Raum, in welchem der Wasserüberhitzer aufgestellt ist, vollständig von dem Arbeitsraum getrennt werden kann, so ist bei der Verarbeitung von leicht entzündbaren oder explosiven Stoffen jede Feuers- und Explosionsgefahr ausgeschlossen. Die Leitungen des Heißwassers bilden mit den in den Wandungen der Gefäße eingegossenen Rohren ein geschlossenes Rohrsystem und bedürfen die Heißwasseranlagen deshalb keinerlei behördlicher Konzession.

Die glatten Innenwände der gußeisernen Patentgefäße gestatten ein leichtes Reinigen und die Anwendung eines Rührwerkes.

In der in Figur 314 dargestellten Heißwasseranlage ist *A* ein geschlossener Trocken- oder Röstapparat mit Rührwerk, *B* ein Verdampfer für schwer siedende



Figur 313.

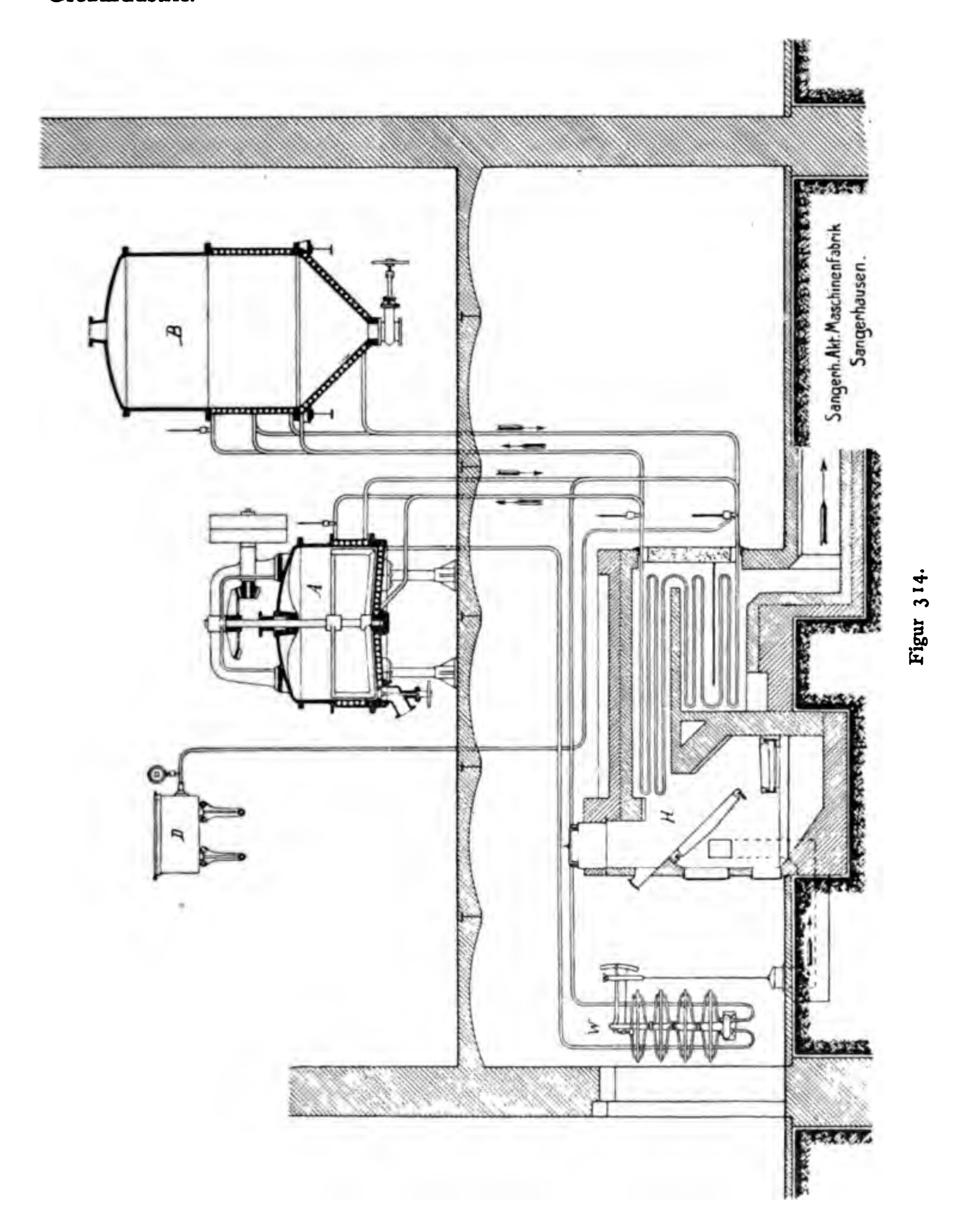
Flüssigkeiten. *H* stellt den Ofen dar, in welchem das Heißwasser überhitzt wird. Ein Apparat von besonderer Wichtigkeit ist *W*, der Wärmeregulator. Beeinflußt von der Temperatur des zirkulierenden Wassers reguliert er die Verbrennung auf dem Rost und somit die Temperatur des Heißwassers. Ein Überhitzen oder Verbrennen des zu verarbeitenden Stoffes kann dadurch niemals eintreten. Der Druckregulator *D* ist ein Apparat zur Regulierung des Druckes in der Heißwasserleitung.

Ausgeführt sind solche Heißwasseranlagen in Verbindung mit Patentgefäßen, System Frederking, z. B.:

Für chemische Produkte in den Höchster Farbwerken, Höchst a. M., in der Gewerkschaft Messel, Messel bei Darmstadt, bei Gebr. Klug, Dehnitz bei Wurzen, in der Hüstener Gewerkschaft, Bruchhausen bei Hüsten, sowie speziell für Gipsröstung in den Vereinigten Gipswerken in Ellrich am Harz.

## Die Vakuumverdampfapparate.

Einen der größten Fortschritte in der Ausführung der zum Verdampfen dienenden Apparate bildete die Einführung der Vakuumverdampfung in die Großindustrie.




Figur 314.

Da mit zunehmendem Vakuum der Siedepunkt des Wassers bezw. aller Flüssigkeiten beträchtlich sinkt, für Wasser z. B.:

bei einem Druck von 1 kg pro qcm 99,09° C.
„ „ „ „ 1/2 Atm. 80,9° C. und
„ „ „ „ 0,1 Atm. nur 45,58° C.,

so folgt hieraus, daß bei genügend hohem Vakuum Siedetemperaturen benutzt werden können, welche wesentlich niedriger, als die gewöhnlichen Siedetemperaturen des Wassers liegen, daher einmal hierdurch eine nicht unwesentliche Wärmeersparnis erzielt wird, andererseits aber auch nur hierdurch die Möglichkeit geschaffen ist, Verbindungen (namentlich organische) abzudampfen, deren Siedepunkt weit unter 100° liegt, während dieselben bei höheren Temperaturen, z. B. bei 100° C. sich zersetzen würden. Die Siedetemperatur der meisten Flüssigkeiten sinkt in den Vakuumapparaten um 40° C. und mehr.

Man unterscheidet bei diesen Apparaten sogenannte Zweikörper- oder Double-effet-Apparate oder Dreikörperapparate oder sogenannte Triple-effet-Apparate.

Das Gemeinsame in der Wirkungsweise dieser Apparate ist folgendes:

Der in den ersten Körper eingeführte Dampf treibt aus dem Inhalt desselben, indem er ihn zum Kochen bringt, die Flüssigkeit aus, wobei die sich entwickelnden Dämpfe am oberen Ende des ersten Körpers abgeführt werden und zur Heizung des zweiten Körpers dienen. Die in diesem erzeugten Dämpfe können wieder in einen dritten Körper eingeführt werden, um hier ebenfalls bei entsprechend niedriger Temperatur abzudampfen. Das Produkt dieser Verdampfung wird von dem letzten Körper dem das Vakuum in dem ganzen Apparat herstellenden Kondensator zugeführt.

Die Füllmasse des Apparates fließt infolge der Saugwirkung des Kondensators aus dem ersten Körper in den zweiten, von hier aus in den dritten.

In Figur 315 ist ein Apparat ersterer Anordnung, also ein Zweikörperapparat, nach Ausführung der Firma C. Heckmann in Berlin, abgebildet.

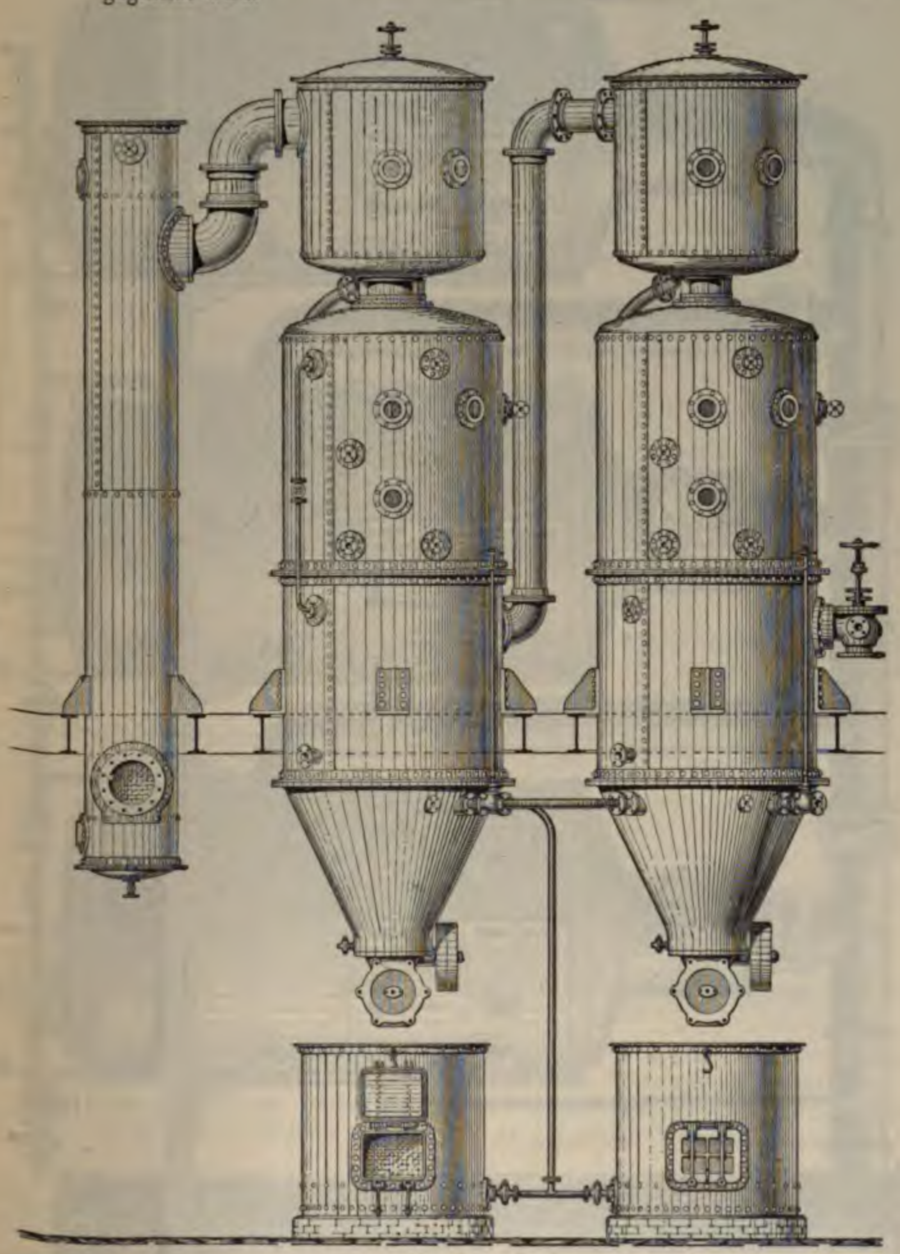
Dieser Apparat ist zum Abdampfen von Salzlauge, welche Kristalle abscheidet, bestimmt und am oberen Ende mit einer Schaumabscheidevorrichtung versehen. Die Salzabscheidung findet fortwährend statt, und sammeln sich die Salze in einem am unteren Ende des Apparates befindlichen Trichter, von wo sie durch eine Abscheidevorrichtung mit luftdichtem Abschluß in einen darunter befindlichen Salzsammler mit Nutschfiltereinrichtung eingefüllt werden. Aus dem zweiten Apparat gelangen die Dämpfe in einen Vorwärmer, in welchem die in denselben noch enthaltene Wärme nutzbar gemacht wird, und von hier in den Kondensator.

Ein Dreikörperapparat ist in Figur 316 dargestellt, welcher gleichfalls von der vorgenannten Firma ausgeführt wird. Der Dampfeintritt erfolgt in den ersten, rechtsgelegenen Körper durch das etwa in der Mitte befindliche Dampfeinlaßventil. Die Dampfleitung enthält mehrere Schieber, wodurch es ermöglicht ist, entweder alle drei Apparate nacheinander zu benutzen, oder den ersten, zweiten oder dritten Körper zu Reinigungszwecken gänzlich auszuschalten und die Anlage nur als Zweikörperapparat zu benutzen.

Die aus dem letzten Körper abziehenden Dämpfe gelangen noch in einen Saftvorwärmer und von hier zu dem Kondensator. Dieser Apparat ist speziell zum Eindicken von Zuckersäften bestimmt. Sämtliche Körper sind mit den erforderlichen Armaturen, Schaugläsern, Wasserstandszeigern, Vakuummanometern, Probierhähnen, Lufthähnen oder Butterhähnen versehen. Die letzteren, mit einer trichterförmigen Einlaßöffnung versehen, haben den doppelten Zweck:

1. Luft einzulassen, um nach erfolgtem Verdampfen den Inhalt abzudrücken,
2. um in die trichterförmige Gestalt des Hahnes etwas Fett, Butter oder dergleichen einzufüllen. Nach Öffnen des Hahnes drückt der äußere Luftdruck das Fett in das Innere des Körpers. Hierdurch erreicht

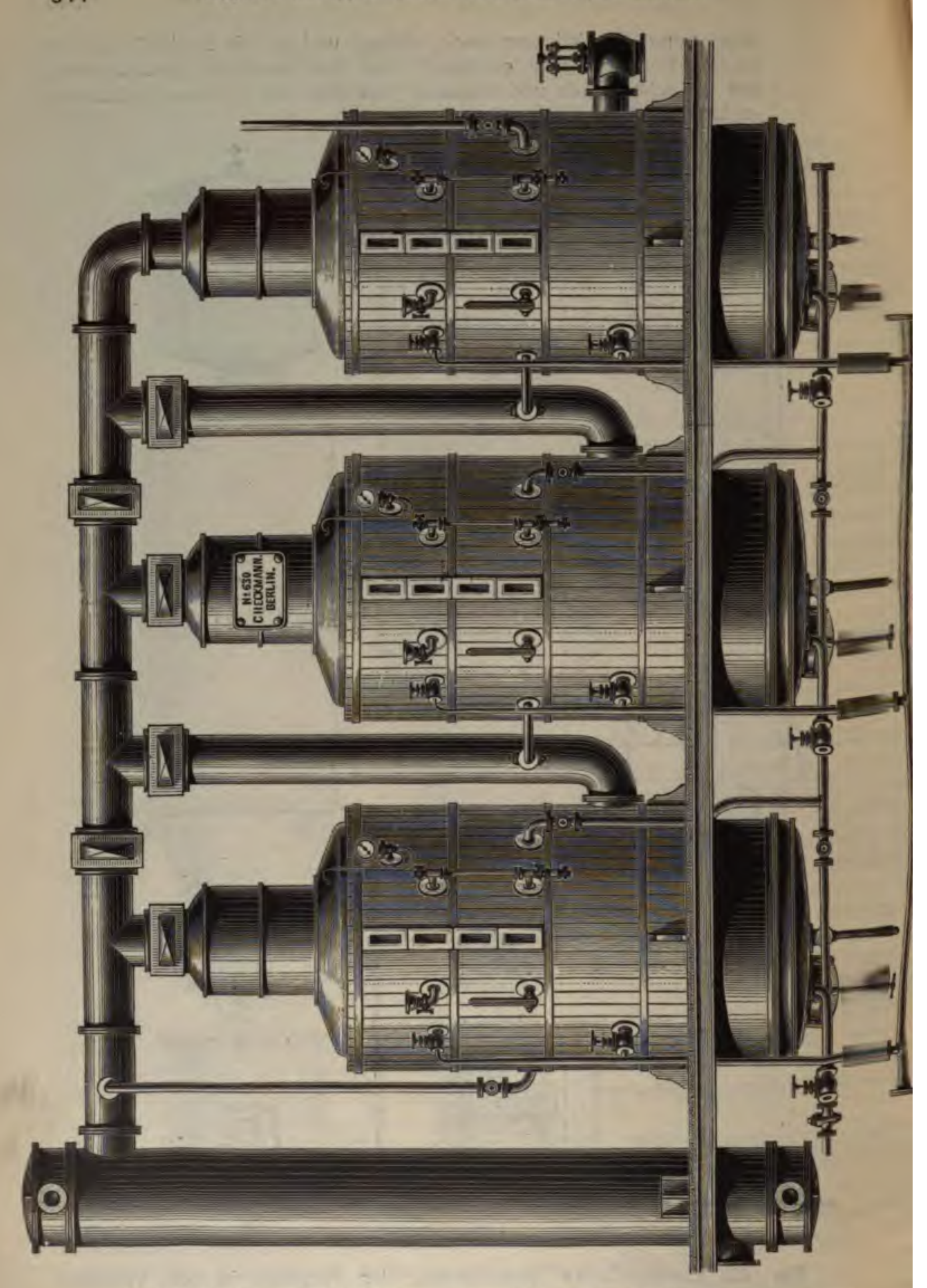
man, wenn die Füllmasse stark schäumt und so die Beobachtung der inneren Vorgänge sehr erschwert oder fast unmöglich gemacht wird, daß die schäumende und wallende Oberfläche der Füllmasse vollständig geglättet wird.



Figur 315.

Für die theoretische Beurteilung der Vorgänge in den Vakuum-Verdampfapparaten sind die folgenden Näherungsregeln von Nutzen.[1]

[1] Ausführlicheres hierüber siehe HAUSBRAND, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. 1899. Verlag von J. Springer, Berlin.




1. Die Differenz der Siedetemperaturen $(t_f - t_f')$ einer Flüssigkeit bei zwei verschiedenen Drücken dividiert durch die Differenz der Siedetemperaturen einer anderen Flüssigkeit $(t_w - t_w')$ bei denselben beiden Drücken ist für

diese beiden Flüssigkeiten annähernd konstant oder $q = \frac{t_f - t_f'}{t_w - t_w'} = $ konst., woraus sich die Drücke und Temperaturen bei den verschiedenen Flüssigkeiten berechnen lassen.

1. Beispiel.

Siedetemperatur des Quecksilber bei 1 Atm. = 760 mm = 357°
„ „ „ 100 „ = 261°
„ „ Wassers „ 1 „ = 760 „ = 100°
„ „ „ 100 „ = 52°

folglich gilt für Wasser und Quecksilber die Konstante

$$q = \frac{357 - 261}{100 - 52} = \frac{90}{48} = 2.$$

2. Beispiel.

Für Alkohol ist $t_f$ bei 1 Atm. = 78,26°,
für Wasser bei 60 mm Druck $t_w' = 40°$,

$q = 0{,}904$, also $t_f' = t_f\; q \cdot (100 - t_w') = 78{,}26 - 0{,}904\,(100 - 40°) = 24{,}02.$

Dies ist somit der Siedepunkt des Alkoholes bei 60 mm abs. Druck oder $= \frac{60}{760} = 0{,}08$ Atm. Druck.

Die folgende Tabelle gibt die Siedetemperaturen und Konstanten für verschiedene Drücke an.

Siedetemperatur $t_f$.

| Stoff | Konstante q | 760 mm 0 „ | 230 mm 526 „ | 234 mm 621 „ | 50 absol. Druck 710 mm Vakuum |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Wasser | — | 100 | 70 | 60 | 40 |
| 2. Alkohol | 0,904 | 78,26 | 51,14 | 42,1 | 24,02 |
| 3. Äther | 1,0 | 34,97 | 4,97 | − 5,03 | − 25,02 |
| 4. Benzin | 1,125 | 80,36 | 46,61 | 35,36 | 12,86 |
| 5. Buttersäure | 1,228 | 161,70 | 124,86 | 111,6 | 87,02 |
| 6. Glyzerin | 1,25 | 290 | 252,5 | 240 | 225 |
| 7. Karbolsäure | 1,2 | 178 | 142 | 130 | 104 |
| 8. Essigsäure | 1,164 | 119,7 | 84,6 | 46,5 | 19,84 |

Zwei weitere wichtige Sätze für die Beurteilung dieser Apparate sind die folgenden:

2. Im Beharrungszustand muß die einem Körper zugeführte Wärmemenge gleich sein der aus demselben abgehenden Wärmemenge und
3. das Gewicht des in jedem Körper verbrauchten Heizdampfes ist gleich dem Gewicht des in diesem Körper gebildeten Kondenswassers.

Aus den beiden letzteren Sätzen lassen sich die Gleichungen leicht aufstellen und die Dampfmengen berechnen, wenn die zugeführte einzudickende Flüssigkeitsmenge, die Drücke in den einzelnen Körpern und die entsprechenden Temperaturen in denselben erfahrungsgemäß bekannt sind.

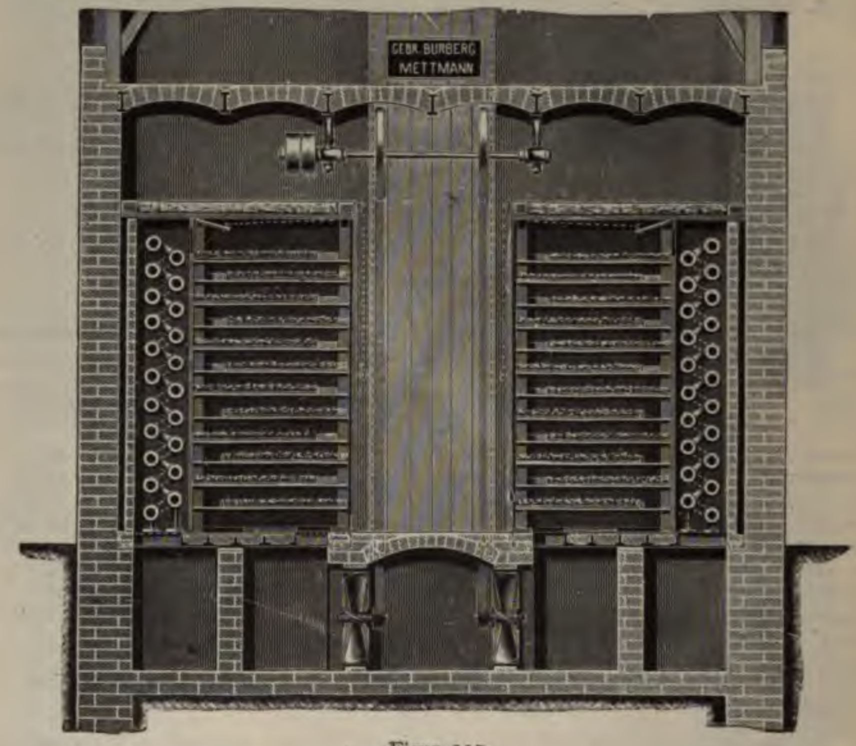
Für überschlägliche Berechnungen lassen sich folgende Werte annehmen. 1 qm Heizfläche verdampft in der Stunde:

a) mit Abdampf . . . . . . aus Wasser 100—110 l,
aus dünnen Laugen 60—70 l,
aus dicken Laugen 30—40 l,

b) mit gespanntem, frischem Dampf aus Wasser 130—175 l,
aus dünnen Laugen 90—100 l,
aus dicken Laugen 40—55 l.

## § 4. Die Trockenapparate.

Bei den meisten chemischen Prozessen verlassen die Fertigprodukte die Apparate im feuchten Zustande und enthalten daher noch beträchtliche Mengen von Feuchtigkeit, Wasser, Laugen, Säuren usw., welche vor der Verpackung der Ware entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke werden die zu trocknenden Waren einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, wobei gleichzeitig auf fortgesetzte Einführung frischer, jedoch hocherwärmter Luft und kräftiges Absaugen der aus dem Trockengut in Dampfform abgeschiedenen Feuchtigkeit, des sogenannten



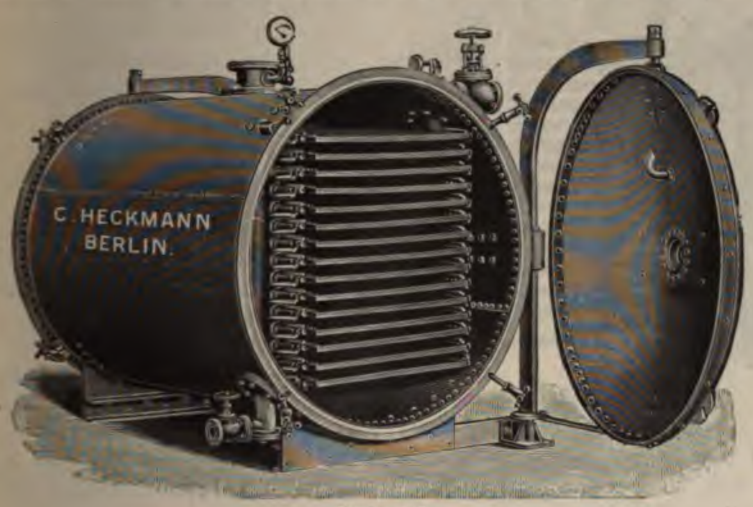

Figur 317.

Schwadens, Bedacht zu nehmen ist. Dies Trocknen kann für viele Chemikalien meistens bei gewöhnlicher atmosphärischer Spannung erfolgen, z. B. für Farbenschlamm, Farbholzextrakte, Holzspäne, Drogen, Gewürze, Ton, Kreide usw.

Bei vielen Stoffen jedoch, welche eine höhere Temperatur nicht vertragen, muß die Trocknung daher bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen, und dienen hierzu die Vakuumtrockenapparate, welche meist in Form von zylindrischen oder kastenförmigen, mit starken Rippen versehenen Gefäßen angewandt werden. Namentlich zum Trocknen von Anilin und anderen Farbstoffen, Sprengstoffen, Gummi- und Dextrinlösungen, Fabrikaten der Gummiindustrie, organischen Stoffen, wie Albumin, Stärke, Kleber usw. finden diese Apparate ausgedehnte Anwendung.

Die Anordnung einer Trockenkammer zum Trocknen unter atmosphärischem Druck stellt Figur 317 dar nach Ausführung der Firma Gebr. BURBERG

in Mettmann i. W. Zwischen dem zentral angeordneten Kamin zum Abzug des Schwadens liegen zwei oder mehrere, möglichst gut isolierte, mit je zwölf Rosten zum Auflegen der das Trockengut enthaltenden Blechschalen versehene Kammern, welche von der Stirnwand aus beschickt werden. Seitlich von denselben nach der Außenwand zu liegen die mit frischem oder Abdampf geheizten, schmiedeeisernen Heizschlangen oder Rippenheizkörper, in welche die Luft von unten her eintritt. Am oberen Ende verläßt dieselbe die Kammer durch eine schmale Öffnung nach der daneben liegenden eigentlichen Trockenkammer, streicht hierbei über die, das Trockengut enthaltenen Blechtafeln hin, fällt in der obersten Kammer links, in der zweiten Kammer rechts, in der dritten Kammer wieder links usw. nach unten und zieht unter der untersten Lage in einen im Boden befindlichen, gemauerten Kanal ab. Durch zwei am Eintritt dieser Kanäle in den Kamin befindliche Schraubenventilatoren, welche von einem über der Trockenkammer befindlichen Vorgelege aus angetrieben werden, wird die Luft und der mitgerissene Schwaden in den Kamin gesaugt und ins Freie




Figur 318.

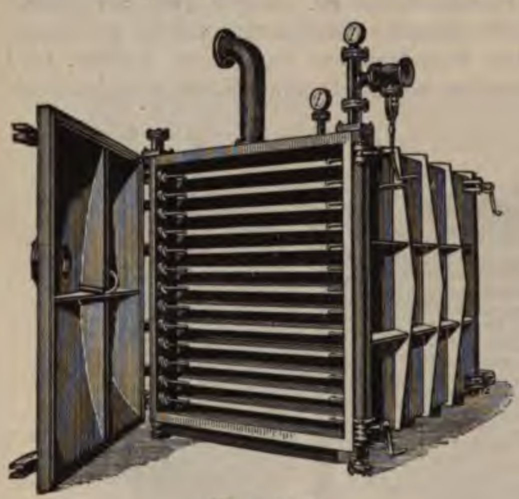
geschafft. Diese Kammern werden in Längen einer jeden Einzelkammer von 1 m Breite und 3,5 m Höhe ausgeführt. Die Leistungen derselben, die Heiz- und Trockenflächen sind aus der beifolgenden Tabelle zu ersehen, in welcher die vierte Spalte die Anzahl der übereinander liegenden Kammern bezeichnet.

| Nr. | Kammer | | | Anzahl der Kammern | Ungefähre Leistung pro Tag bei Farbenschlamm, in trockener Ware | Heizfläche in qm | Trockenfläche in qm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Länge | Breite | Höhe | | | | |
| | m | m | m | | kg | etwa | etwa |
| 1 | 1 | 1 | 3,5 | 5 | 1000 | 100 | 60 |
| 2 | 1 | 1 | 3,5 | 10 | 2000 | 200 | 120 |
| 3 | 1 | 1 | 3,5 | 20 | 4000 | 400 | 240 |
| 4 | 1 | 1 | 3,5 | 30 | 6000 | 600 | 360 |
| 5 | 1 | 1 | 3,5 | 40 | 8000 | 800 | 480 |
| 6 | 1 | 1 | 3,5 | 50 | 10000 | 1000 | 600 |

Die Ausführung eines Vakuumtrockenschrankes der Firma C. Heckmann, Berlin, zeigt Figur 318. In dem zylindrischen, luftdicht durch einen Deckel

verschließbaren Gefäß sind 15 Heizplatten übereinander angeordnet, welche an eine gemeinsame Heißwasser-, Hochdruckdampf- oder Abdampfleitung angeschlossen sind. Durch ein am oberen Teil des Trockenschrankes befindliches Abzugsrohr ist die Verbindung mit der Vakuumpumpe zum Absaugen des Schwadens hergestellt. Der Dampfeintritt erfolgt von oben durch ein Dampfventil, der Abfluß des Kondensationswassers am unteren Ende. Die an beiden Seiten befindlichen Deckel oder Türen sind in kräftigen schmiedeeisernen Armen aufgehängt, so daß sie leicht, schnell und sicher entfernt werden können.

Für empfindliche Stoffe, welche bei sehr niedrigen Temperaturen, z. B. 60—80° C. getrocknet werden müssen, z. B. Albumin, wird Abdampf von entsprechender Temperatur verwandt, während dagegen für schwer zu trocknende Substanzen hochgespannter Dampf bis zu 5 Atm. in diesen Apparaten Anwendung finden kann. Die Heizplatten erhalten je nach dem geforderten Dampfdruck 5—8 mm Blechstärke, sind am Rand dicht genietet und in der Mitte durch eingenietete Flacheisenstreifen in kurzen Entfernungen versteift. Diese Schränke werden von der genannten Firma für Heizflächen von etwa 10—75 qm bei 8, bezw. 15 Platten, einem freien Abstand zwischen denselben von 60 bis 80 mm ein- und zweitürig in Größen von 1×1,25 bis 2×3 m gefertigt.



Figur 319.

Einen **Vakuumtrockenschrank** der Firma Emil Passburg, Berlin, stellt Figur 319 dar. Derselbe besteht aus einem guß- oder schmiedeeisernen Kasten oder Zylinder, welcher von einer oder beiden Seiten durch eine Tür hermetisch dicht abgeschlossen werden kann.

Dieser Kasten oder Zylinder besitzt im Innern in mehreren Etagen übereinander angeordnete, geschlossene Heizplatten oder Heizschlangen (auch für Warmwasserheizung), in welchen Ein- und Ausgangsstutzen für den Heizdampf oder das Heizwasser dampfdicht befestigt sind. Diese Heizplatten werden in der Regel für einen Druck von 5 Atm., die Heizschlangen für einen höheren Druck gebaut.

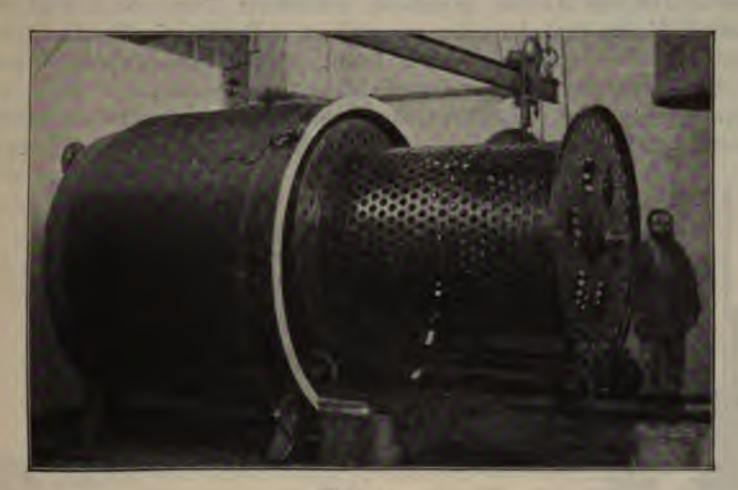
Auf denselben ruhen eiserne, kupferne, verzinkte oder tönerne Schalen, durchlochte Bleche oder Wagen, welche das zu trocknende Material enthalten. Nachdem die mit Gummidichtung versehene Tür des Appartes geschlossen ist, wird mittelst einer Luftpumpe ein hohes Vakuum von 700 mm Quecksilbersäule oder darüber im Apparat erzeugt, während Retourdampf oder direkter Dampf resp. warmes Wasser die Heizkästen oder Heizschlangen durchstreicht. Schon bei Erwärmung des Trockengutes auf eine verhältnismäßig recht niedrige Temperatur, etwa 35° C., kocht das Wasser in dem entsprechenden Vakuum lebhaft aus den Materialien heraus, wobei diese schnell trocknen.

Selbst sehr schwer zu trocknende Substanzen, welche nach anderen Methoden tagelang trocknen müssen oder überhaupt nicht getrocknet werden können, sind in diesen Apparaten meistens schon im Verlauf einiger Stunden trocken, ohne daß die Stoffe irgendwie durch Überhitzung leiden.

Die Beschickung des Apparates ist einfach und bequem, der Betrieb sehr reinlich und zuverlässig. Die Temperatur wird durch einfache Ventilstellung

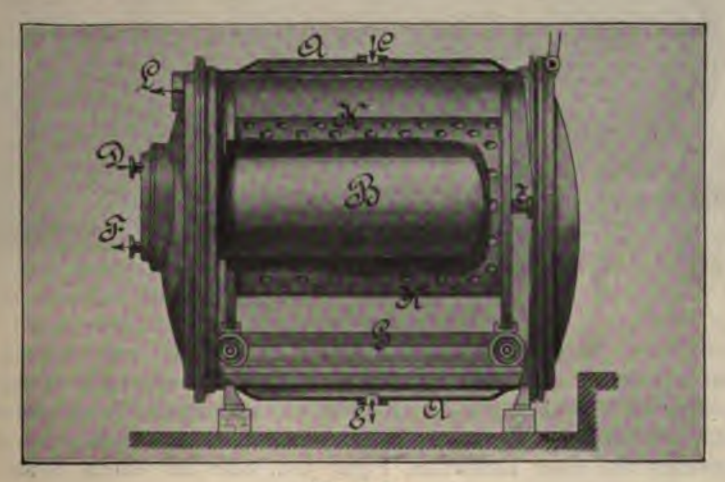
an der Dampfleitung reguliert. Bei Warmwasserheizung und unter Verwendung einer Vakuumpumpe für hohe Luftleere kann die Verkochung des Wassers der zu trocknenden Materialien schon bei 17° C. bewirkt werden.

Diese Apparate arbeiten sämtlich mit einem äußerst geringen Dampfverbrauch. In der Regel sind nur 1,2 kg Heizdampf erforderlich, um 1 kg Wasser aus den



Figur 320.

erwärmten Substanzen zu verdampfen. Hierbei ist die Betriebskraft der Luftpumpe eingeschlossen in Fällen, wo der Retourdampf des Dampfzylinders der Pumpe zu Heizzwecken verbraucht wird. Ein derartig sparsamer Dampfverbrauch ergibt sich nur bei der Trocknung unter Vakuum.

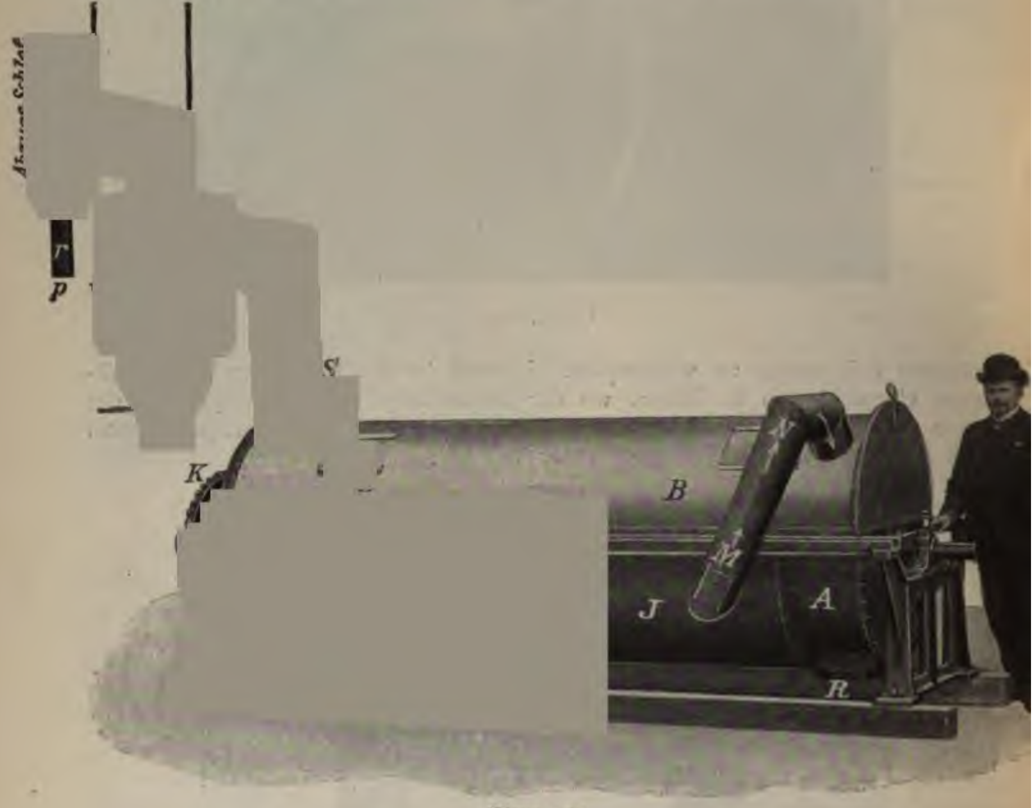


Figur 321.

Zum Trocknen von elektrischen Kabeln wendet die Firma Julius Pintsch, Berlin O, Andreasstraße 72—73, Vakuumtrockenapparate an, welche mit überhitztem Dampf beheizt werden. Bei denselben sind die aufgewickelten Kabel von beiden Seiten innen und außen durch Heizflächen erwärmt. Der Apparat, von welchem Figur 320 eine Ansicht mit herausgefahrener Kabeltrommel und Figur 321 einen Schnitt durch denselben zeigt, besitzt einen zylindrischen ge-

schweißten Doppelmantel *A* und einen in das Innere der Kabeltrommel *K* hineinragenden, gleichfalls geschweißten Heizkörper *B* zum Zweck, den Kabeln auch vom Innern der Trommel aus Wärme zuzuführen. Ersterer enthält bei *C*, letzterer bei *D* das Heizmittel (meist überhitzten Dampf) zu- und bei *E* bezw. *F* abgeführt. Bei *L* ist die Luftpumpe mit zwischengeschaltetem Kondensator angeschlossen. Die mit Kabeln bewickelte, perforierte Trommel *K* wird auf einem Wagengestell *G* in den Apparat eingefahren. Damit die Trommel über den Heizkörper *B* übergeschoben werden kann, ist der dem Zapfen *Z* gegenüberliegende Zapfen an einem abnehmbaren Kreuz angeordnet.

Der Apparat kann natürlich entsprechend verlängert und dann mit mehreren Kabelspulen beschickt werden, wobei beide Zapfen *Z* an abnehmbaren Kreuzen




Figur 322.

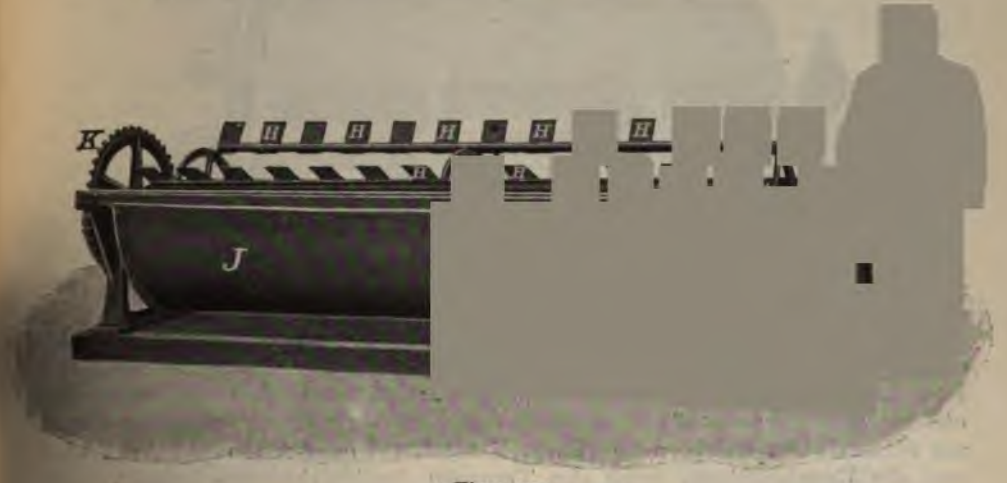
angebracht sein müssen. Um eine Überschreitung einer bestimmten Temperatur zu verhüten, können Einrichtungen zur Abgabe eines Klingelzeichens und zur automatischen Abstellung des Heizdampfes getroffen werden. Die Tür des Apparates kann entweder an einer Laufkatze, Figur 320, oder an einem Kran hängend angeordnet werden.

Zum Trocknen schaufelfähiger und breiiger Materialien aller Art, wie Knochenschrot, Rückstände der Kartoffel-, Mais-, Reis- und Weizenstärkefabriken (Pülpe usw.), sowie derjenigen der Fruchtsaftpressereien, Bier- und Brennereitreber und anderer Futterstoffe, Kartoffeln, Getreide, Sämereien, Rübenblätter und -köpfe, Wurzeln, Rüben, Blutabfälle, Fäkalien, Infusorienerde, Kaffee, Gewürze, Sägespähne, Phosphate, Erden usw., ferner für die verschiedensten Roh-, Zwischen- und Fertigprodukte der chemischen Fabriken, sowie zur Konservierung aller Grün-

futtermittel dienen Muldentrockenapparate mit beständiger Bewegung des Trockengutes. Hierdurch wird eine sehr schnelle Trocknung in beliebig hoch erhitztem, lebhaftem Luftstrome erzielt.

Eine Ausführung dieser Art der vorgenannten Firma JULIUS PINTSCH, System ERNST STORCH, zeigen die Figuren 322 und 323, die erstere in geschlossenem, die letztere im geöffneten Zustande, nach Abnahme des Deckels *B*. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Mulde *A*, welche mit einem Heizmantel für Dampf- oder Heißflüssigkeitsheizung versehen ist. Dieser erhält an passender Stelle das Heizmittel zu- und abgeführt. Nach oben ist der Apparat durch einen abnehmbaren Deckel *B* (Figur 322), welcher die Einfüllung für das nasse Gut *S* und den Abzugsschlot *T* trägt, abgeschlossen. Im Innern des Apparates rotiert ein beheiztes Rohr *C* oder eine Welle (für größere Leistungen ein beheiztes Röhrenbündel), an welchem Rührschaufeln *H* angeordnet sind. Das Rohr *C* erhält den Dampf oder ein anderes Heizmittel bei *D* zu- und bei *E* abgeführt.

Dieses Rohr *C* mit den Schaufeln *H* wird vermittelst eines Kettenrades *K*




Figur 323.

in Rotation versetzt, wodurch ein kräftiges Durcheinanderschaufeln des zu trocknenden Materials erzielt wird.

Um den Heizmantel herum ist ein zweiter Lufterhitzungsmantel *J* angeordnet, in welchen an dem einen Ende unter der Saugwirkung des Schlotes *T* kalte Luft eintritt. Diese wird durch eingelegte Stege in Windungen an dem Heizmantel entlang geführt, wobei sie sich entsprechend hoch erhitzt, durch Rohr *MN* (Figur 322) in Richtung des Pfeiles *O* in das Innere des Apparates eintritt und diesen in Richtung der Pfeile *O'* lebhaft durchströmt, wobei sie die aus dem Trockengut entwickelten Dämpfe aufnimmt und durch den Abzugsschlot *T* schnellstens abführt.

Hierdurch wird also auch die von dem Heizmantel nach außen abgegebene Wärme für die Trocknung nutzbar gemacht.

Durch die Öffnung *S* wird der Apparat mit einer bestimmten Menge des zu trocknenden Gutes gefüllt, während das Rührwerk bereits in Bewegung ist. Das Gut verteilt sich in kurzer Zeit gleichmäßig im Apparat und nimmt bei der Schaufelung von dem Heizmantel intensiv Wärme auf. Unter Einwirkung dieser Wärme und des lebhaften Luftstromes, welcher den Apparat durchströmt, geht die Trocknung rasch von statten.

*R* ist ein Entleerungsschieber, durch welchen man nach einer gewissen Zeit eine Probe entnimmt; zeigt sich das Gut noch nicht vollständig trocken, so wird noch eine Zeitlang weitergetrocknet, bis die Probeentnahme vollkommen trockenes Gut zeigt. Hierauf wird der Schieber *R* ganz geöffnet und der Apparat entleert. Die Entleerung geht rasch von statten und kann mit der Nachfüllung nassen Gutes begonnen werden, bevor sich der Apparat vollständig entleert hat.

Für größere Leistungen werden die Apparate entsprechend länger ausgeführt oder das Rohr *C* wird durch ein geheiztes Röhrenbündel ersetzt; auch können für sehr bedeutende Leistungen mehrere Apparate übereinandergestellt werden, welche dann das Gut nacheinander zugeführt erhalten.

Die Ausführung eines ähnlichen Apparates von E. Passburg zeigt Figur 324, welcher gleichfalls für schaufelfähige Materialien, wie Biertreber, Schlempe, Erd- und andere Farben, Sägespäne, Braunkohle, Torf, Rückstände der Ölmühlen,



Figur 324.

künstliche Dungmittel, Superphosphate, Sand, Produkte chemischer Fabriken usw. Anwendung findet.

Die Heizwirkung bei diesem Apparat ist eine sehr intensive und ergibt eine sehr große Leistungsfähigkeit desselben; der Apparat besteht aus einer mit Dampfmantel umgebenen Mulde, welche durch eine Blechhaube mit Dunstschlot und Einfüllstutzen bedeckt ist. Innerhalb dieser Mulde rotiert eine Heizrohrtrommel mit Schaufelwerk, welche mit direktem Kesseldampf oder Abdampf geheizt wird und die Umschaufelung, sowie den Transport des Trockengutes bewirkt. Der Apparat besitzt einen kontinuierlich arbeitenden Einfüllapparat, welcher die Zuführung des Materials regelt, so daß die Ein- und Ausfüllung des Trockengutes selbsttätig erfolgt.

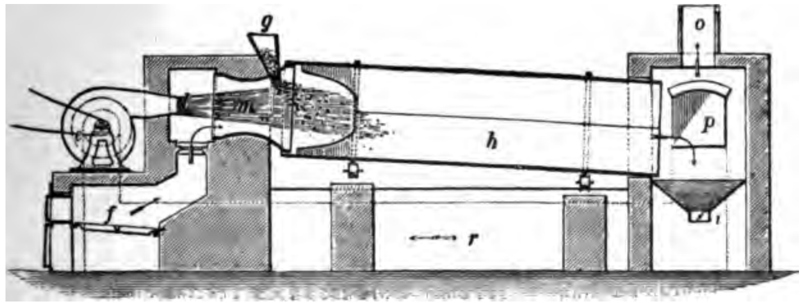
Für besondere Zwecke kann der Apparat jedoch auch derart eingerichtet werden, daß die Beschickung und Entleerung periodisch stattfindet. Die Anwendung des Apparates ist überall dort zu empfehlen, wo es sich um die billige Trocknung schaufelförmiger Substanzen in größeren Mengen handelt. In der Regel ist nur 1,2—1,3 kg Heizdampf erforderlich, um 1 kg Wasser aus den zu trocknenden, erwärmten Substanzen zu verdampfen, und kann der Apparat sowohl mit Abdampf als auch mit direktem Kesseldampf geheizt werden. In ersterem Falle erfolgt unter Umständen die Heizung kostenlos. Zum Betrieb erfordern die Apparate $^1/_2$—3 PS.

Die Leistungen und die Abmessungen dieser Apparate sind aus der nebenstehenden Tabelle, p. 353, zu ersehen.

Ähnliche Trommeln mit rotierenden Heizschlangen finden auch in der **Zement- und Tonindustrie** gegenwärtig vielfache Anwendung. Meistens ist die Einrichtung jedoch derartig getroffen, daß das zu trocknende Gut in eine gegen die Horizontale schwach geneigte, langsam um ihre Achse sich umdrehende Trommel eingeführt wird, in welche entweder in gleicher oder in entgegengesetzter Richtung die von einer Feuerung kommenden Rauchgase eingeführt werden. Man

| Nr. des Apparates | Leistungsfähigkeit Verdampft durchschnittlich in 24 Stunden aus dem zu trocknenden Material mit 70 und 80 % Feuchtigkeit kg Wasser | Dimensionen des Trockenzylinders Länge in mm | Innerer Durchmesser in mm | Ungefähre Gesamt-Heizfläche qm | Platz, welchen der Trockenapparat einnimmt Höhe mit Sockel m | Breite m | Länge m | Ungefähres Gewicht des Apparates kg | Preis ab Maschinenfabrik exkl. Emballage Mark |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1800 | 2215 | 800 | 15 | 1,5 | 1,0 | 4,0 | 1800 | 2600 |
| 2 | 3000 | 3915 | 800 | 24 | 1,5 | 1,0 | 5,8 | 2800 | 4100 |
| 3 | 4200 | 5000 | 800 | 34 | 1,5 | 1,0 | 7,0 | 3500 | 4700 |
| 4 | 10000 | 6000 | 1300 | 81 | 2,3 | 1,8 | 8,0 | 9200 | 7900 |
| 5 | 15000 | 7000 | 1300 | 120 | 2,3 | 1,8 | 9,2 | 11000 | 10500 |

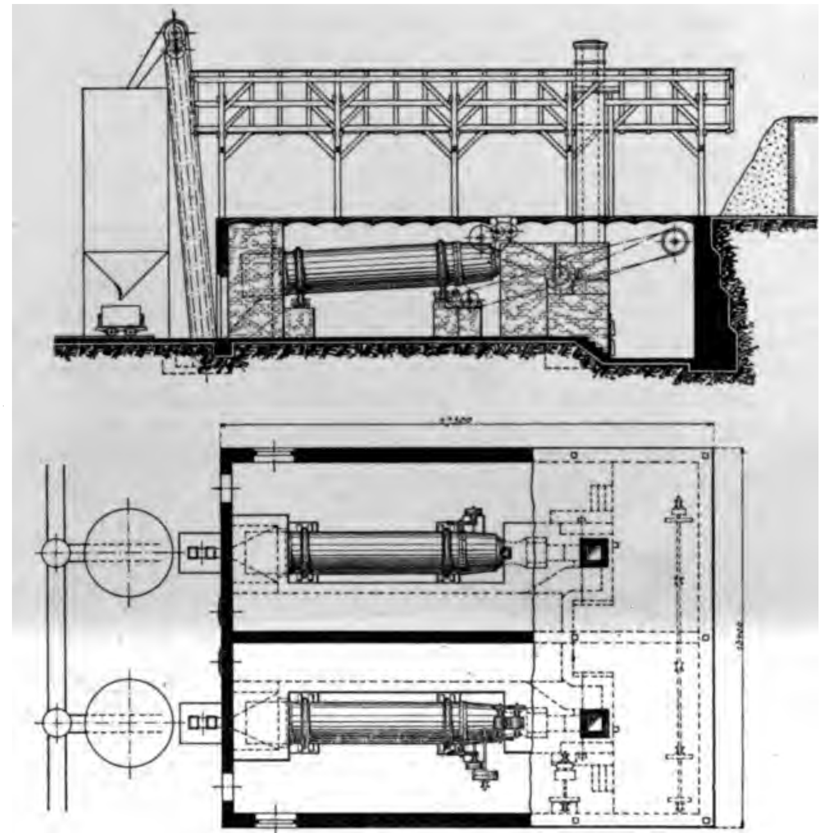
nennt diese Trockeneinrichtungen Trommeltrockner oder auch Trockentrommeln. In Figur 325 ist eine solche Trockentrommel der Firma MÖLLER & PFEIFER, Berlin, im Querschnitt in schematischer Anordnung dargestellt, während Figur 326 eine ganze Trockenanlage mit zwei Trommeln der genannten Firma für eine stündliche Leistung von 3000 kg fetten, schweren Septarienton und für 3000 kg Mergel darstellt. In diesen Trommeltrocknern lassen sich alle Rohmaterialien von den fettesten, wasserreichsten Tonen und Mergelarten bis zum




Figur 325.

leicht trocknenden Kalkstein bei einmaligem Durchgang durch die Trommel vollständig austrocknen, so daß sie unmittelbar danach vermahlen werden können. Selbst Materialien, die breiartig sind und an sich die Neigung haben, festzubacken und die Apparate zu verschmieren, können infolge der eigenartigen Führung der Trockenluft gut getrocknet werden, ohne daß sich auch nur der geringste Ansatz in der Trommel bildet. Der Luftstrom wird mit den Materialien im Gleichstrom durch die Trommel hindurchgeführt. Beim Einfallen in die Trommel werden die Oberflächen der einzelnen, feuchten Stücke so energisch angetrocknet, daß auch bei sehr feuchtem Ton und Mergel ein Zusammenballen der einzelnen Stücke ausgeschlossen ist. Die Wände der Trommel und der inneren Einrichtung werden außerdem bei der Gleichstrombewegung am Einfallende stets so weit erwärmt, daß ein Anbacken des feuchten Materials im Trommelinnern niemals eintritt. Da die Temperatur der Feuergase bei rationeller Verbrennung des Brennmaterials zu hoch ist, um eine Berührung der Gase mit Eisenteilen ohne Schaden

für letztere zuzulassen, wird ein Gemisch von Feuergasen und von schon ein- oder mehrmals durch das Trockengut geführten Gasen in die Trommel hineingepreßt. Dies geschieht durch einen Ejektor, welcher in Figur 325 dargestellt ist. Die der Feuerstelle *f* entströmenden Feuergase werden von dem Ejektor *m* angesogen, der durch einen Preßluftstrahl *l* des Exhaustors *e* betätigt wird. In der Mischdüse *m* des Ejektors mischen sich die Feuergase mit dem Preßluftstrahl und werden gemeinsam in die Trommel und gegen das frisch einfallende feuchte Material geführt. Diese Einrichtung ermöglicht es, die Temperatur des in die Trommel eintretenden Trockenluftstromes durch Veränderung des Mischungs-



Figur 326.

verhältnisses beliebig einzustellen und durch den Rost nur so viel Luft hindurchzuführen, als zu einer rationellen Verbrennung des Brennmaterials erforderlich ist.

Eine weitere wichtige Neuerung der MÖLLER & PFEIFERschen Trommeltrockner besteht darin, daß ein Teil der durch das Trockengut geführten Gase durch den Rücklaufkanal wieder zurück zu dem Exhaustor *e* und von dort in die Mischdüse des Ejektors gepreßt wird.

Durch diese Zirkulation der Heizgase wird eine wiederholte innige Berührung der einzelnen Luftteilchen mit den feuchten Oberflächen des Trockengutes bewirkt. Die aus dem Trockenraum austretenden Gase sind mit Wasserdampf stärker gesättigt, als bei einmaligem Durchgang durch die Trommel. Die Zirkulation der Heizgase ermöglicht auch die Anwendung des für die meisten Materialien so überaus wertvollen Gleichstromes bei gleichzeitiger Erzielung höherer Verdampfungsziffern, als bei Anwendung des einfachen Gegenstromes. Es ist

aus dem Vorhergehenden sofort zu übersehen, daß man die Luftgeschwindigkeit in der MÖLLER & PFEIFERschen Trommel ganz beliebig steigern kann, je nachdem es das zu trocknende Material gestattet, also so weit, daß nicht zu viel kleine Materialpartikelchen durch den Luftstrom mitgerissen und in den Umlaufkanal geführt werden. Bei sehr leicht stäubenden Materialien, wie Kalkstein, Kreide, Hochofenschlacke, wird der Rücklaufkanal als größere Staubkammer ausgeführt und mit Staubfängern und Transportschnecken versehen, welch letztere den Staub kontinuierlich aus den Staubkammern entfernen und zur weiteren Verwendungsstelle führen.

Von der Tatsache ausgehend, daß eine Trocknung dann am wirkungsvollsten erfolgt, wenn das feuchte Material dem Trockenluftstrom eine recht große freie Oberfläche dauernd darbietet, ist bei dem Trommeltrockner, System MÖLLER & PFEIFER, in weitgehendster Weise dafür gesorgt, daß das zu trocknende Material in dem ganzen Trommelquerschnitt gleichmäßig verteilt ist und sich nirgends in größeren Haufen ansammeln kann. Die MÖLLER & PFEIFERsche Trommel besteht gewissermaßen aus einem Bündel von kleinen viereckigen Trommeln, die im Verhältnis zu ihrem Querschnitt eine sehr große Länge haben.

Das Trockengut fällt durch den Einfalltrichter in einen konischen Trommelkopf und wird von dort durch Spiralschaufeln und weitere Einrichtungen gleichmäßig in die einzelnen Zellen verteilt. Es ist sofort zu übersehen, daß der Trockenluftstrom, welcher durch die Trommel hindurchgeführt wird, eine sehr große Oberfläche des feuchten Materials berühren muß, und daß auch bei großer Füllung der Trommel die Schichthöhe des Materials eine sehr geringe ist. Diejenigen feuchten Oberflächen des Trockengutes, welche von dem Trockenluftstrom vorübergehend nicht umspült werden, liegen auf den erhitzten Eisenwänden und werden, wie auf einer Plandarre, erwärmt. Die schmiedeeisernen Zellenwände dienen also nicht nur zur gleichmäßigen Verteilung des Trockengutes im Trommelraume, sondern sie fördern als Heizflächen ganz wesentlich den Trockenprozeß, indem sie fortwährend Wärme aus dem erhitzten Trockenluftstrom aufnehmen und an das Trockengut durch Berührung wieder abgeben. Das Trockengut wird in den einzelnen Zellen bei der Rotation der Trommel umgewendet, damit neue Oberflächen desselben mit dem Luftstrom in Berührung kommen. Für feuchte Tone und Mergel ist dieses Umwenden unter Vermeidung von Stößen wichtig, weil Zusammenballungen vermieden werden, und für leicht staubbildendes Trockengut ist es noch wichtiger, weil durch diese stoßfreie Bewegung am wenigsten Staub entwickelt wird. Diese Vorteile fallen besonders auf gegen die Vorgänge in einer mit Schaufeln oder Mitnehmern ausgerüsteten Trommel, in welcher das Material immer nur einseitig gehoben wird und dann durch den freien Trommelraum hindurchfällt. Bei fetten Tonen wird durch das Fallen ein Zusammenballen, bei kalkhaltigem Material viel Staub erzeugt. Für die Trocknung selber ist aber das Fallen durch die Trockenluft von viel geringerer Bedeutung, schon weil die Fallzeiten der schweren Materialien im Verhältnis zu den Ruhezeiten viel zu kurz sind, um irgendwelchen nennenswerten Einfluß auf die Trocknung auszuüben.

Man kann ferner bei jeder Trommel, durch welche man einen heißen Luftstrom hindurchschickt, beobachten, daß der heißeste Luftstrom am Scheitel der Trommel entlang zieht, während die kühleren Luftströme den unteren Trommelraum durchströmen. Nur bei Anwendung der Zellentrommel findet der am energischsten wirkende wärmste Luftstrom wirklich feuchte Oberflächen des Trockengutes vor und wird für Trockenzwecke voll ausgenützt.

Bei der Figur 326 dargestellten Trockenanlange sind die beiden Trommeln so tief gelegt, daß das feuchte Material von den Vorratshaufen unter Vermeidung von Hebevorrichtungen und langen Transportwegen unmittelbar in die Einfalltrichter der Trommeln aufgegeben werden kann. Der kleinstückige

Mergel gelangt unmittelbar in die Trommeln, während der fette Ton erst ein Riffelwalzwerk passiert und in zerkleinertem Zustande der Trommel zufällt. Das getrocknete Gut fällt kontinuierlich aus den Trommeln in die Becherwerke und wird von diesen in je einen Silo geworfen, von wo es nach Bedarf und in genau abgewogenen Mengen in eiserne Kippwagen abgezogen wird. Der Antrieb der beiden Trommeln und des Walzwerkes geschieht von einer gemeinsamen Vorlegswelle aus, welche so angeordnet ist, daß die sämtlichen gangbaren Teile vollständig abgeschlossen sind gegen die Räume, in denen der Transport der Materialien erfolgen muß. Auch die beiden Feuerstellen der Trommeln sind so nebeneinandergelegt, daß die Bedienung von einem gemeinschaftlichen Raume aus erfolgt.

Eine besonders beachtenswerte Neuerung im Gebiete der Trockenanlagen hat die vorgenannte Firma MÖLLER & PFEIFER, Technisches Bureau, Bau- und Einrichtung von Trockenanlagen nach eigen patentierten Verfahren, Berlin, W. 10, Friedrich-Wilhelmstr. 19, mit ihren *Kanaltrockenanlagen mit indirekter Heizung* geschaffen, welches namentlich in der keramischen Industrie ausgedehnte Anwendung gefunden hat.

Einer Mitteilung der genannten Firma hierüber ist Nachfolgendes entnommen.

Die Trockenkanäle, System MÖLLER & PFEIFER, sind gemauerte, mit Heizregistern und Gleisanlagen ausgerüstete Räume. Die zu trocknende Rohzementmasse wird in Ziegelform gepreßt oder von Hand unregelmäßig geformt, auf die Transportwagen gelegt und auf diesen langsam durch den Kanal hindurchgeschoben.

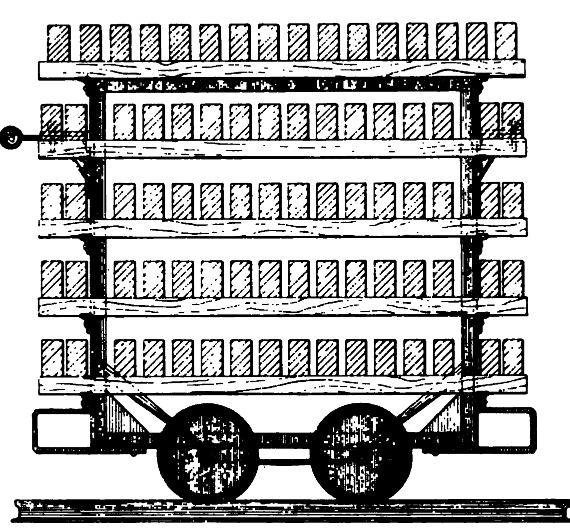
Die Konstruktion der eisernen Etagenwagen ist je nach der Größe der zu trocknenden Steine und je nach den sonst vorgeschriebenen Bedingungen verschieden ausgebildet worden. Im allgemeinen hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, die Wagen für etwa 240 Stück Normalsteine zu bauen, da sich die Wagen dann leicht beladen und gut transportieren lassen. In den Figuren 327 und 328 sind solche Etagenwagen, mit Steinen bezw. Dachziegeln beladen, dargestellt. Die Steine liegen auf Hordeneisen in einzelnen Etagen neben- und übereinander. Damit die Hordeneisen an den Berührungsstellen mit der nassen Rohzementmasse nicht rosten und eine Abnützung des Eisens durch diesen Einfluß gänzlich vermieden wird, sind die Hordeneisen mit Holzplatten derart ausgefüttert, daß die feuchten Rohzementziegel das Eisen an keiner Stelle berühren.

Der Trockenkanal ist so anzulegen, daß sein Eingang möglichst in der Nähe der Formmaschine, sein Ausgang möglichst in der Nähe der Brennapparate liegt.

Der Trockenkanal, Figur 329 und 330 ist in seinem Innern ständig mit beladenen Wagen gefüllt. An seinem durch Holzklapptüren verschlossenen Ausgangsende wird in bestimmten Zeitintervallen nach Öffnung der Türen von jedem vorhandenen Gleis je ein Wagen mit getrockneten Waren gezogen, worauf die Türen wieder geschlossen werden; danach wird durch Einrücken einer, vor dem Eingang des Trockenkanales angeordneten, mechanischen Winde der gesamte im Trockenkanal befindliche Wagenpark in Bewegung gesetzt und um genau die Länge eines Wagens vorgeschoben; sobald dies geschehen, läuft das Windewerk selbsttätig in seine Anfangsstellung zurück. Die Wagen, welche an den Formmaschinen mit Rohzementziegeln fertig beladen sind, werden vor den Eingang des Trockenkanales geschoben, um demnächst von der Winde- und Vorschubvorrichtung erfaßt und in den Kanal gedrückt zu werden.

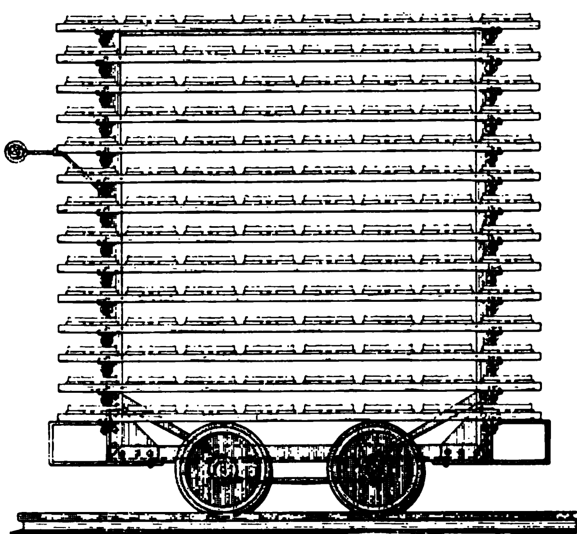
Diese Arbeitsweise hat gegenüber derjenigen bei den älteren Trockenanlagen den großen Vorzug, daß immer nur ein einzelner Wagen durch die Arbeiter verschoben zu werden braucht, niemals aber der ganze Wagenzug im Kanal. Die Bewegung der sämtlichen im Kanal stehenden Wagen erfolgt durchaus automatisch

und zwar so langsam, daß der Kraftverbrauch der Vorschubvorrichtung keine Rolle spielt. Diese Einrichtung hat sich bei den sämtlichen Trockenkanälen nach System MÖLLER & PFEIFER vorzüglich bewährt und vermindert die Arbeitslöhne beträchtlich. Im allgemeinen werden die Trockenkanäle kontinuierlich Tag und Nacht betrieben, so daß dem Brennofen die getrocknete Zementrohmasse ununterbrochen zugeführt wird. Während der ganzen Trockenzeit befinden sich die Steine ständig in bewegter warmer Luft, und zwar geschieht die Trocknung anfänglich langsam und beim weiteren Vorrücken im Kanal immer schneller. Die Temperatur der Trockenluft steigt von 20—30° am Anfang des Trockenkanales, d. h. am Eingangsende desselben, bis etwa 120—150° am Ausgangsende des Kanales.



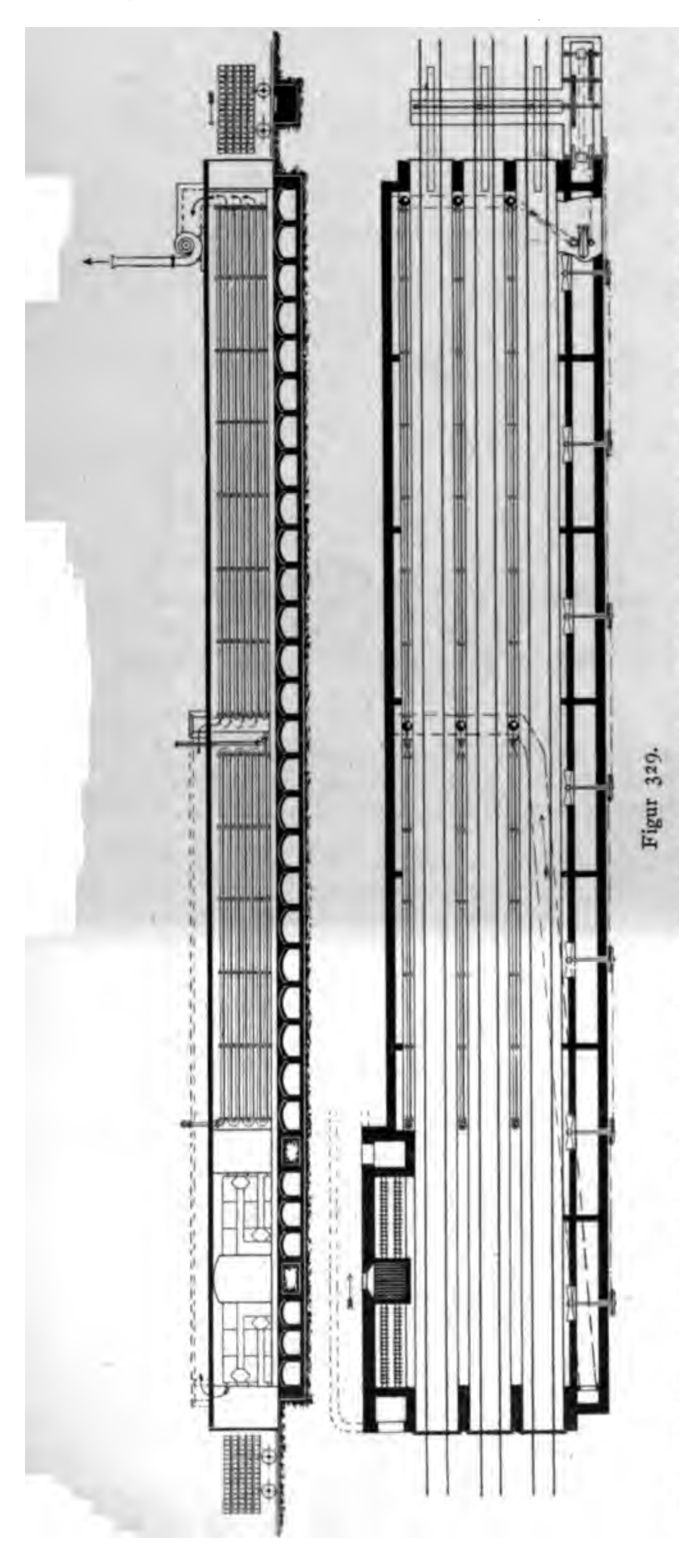
Figur 327.

Die Trockenanlagen sind in ihrer ganzen Längsausdehnung mit Heizungen versehen, welche seitlich von den Gleisen und zwischen denselben angeordnet sind (Figur 329 und 330). In dem einen Teile des Kanales, und zwar in dem kälteren, bestehen die Heizkörper aus Rippenröhren und ist in diesem Teile des Kanales das Heizmittel derjenige Wasserdampf, welcher aus den zu trocknenden Waren selbst ausgetrieben ist. An diesen Heizung schließt sich eine Kaloriferheizung an, welche aus entsprechend geformten gußeisernen Rippenrohren besteht. Die auf gewöhnlichen Rosten erzeugten Heizgase durchziehen das Innere dieser Heizkörper, deren Wände und Rippen die Wärme an den Trockenkanal abgeben. Die Heizgase selbst kommen in das Innere des Kanales nicht hinein und also mit den Wagen und den zu trocknenden Materialien nicht in Berührung; sie gehen vielmehr, nachdem sie die Heizkörper passiert haben und ihre Wärme in diesen ausgenützt ist, direkt zum Schornstein.



Figur 328.

Zur Erzeugung der Luftbewegung im Kanal und gleichzeitig zur Erreichung einer vollkommenen Übertragung der Wärme von den Heizkörpern auf das zu trocknende Material dienen Ventilatoren, welche in der ganzen Längsausdehnung



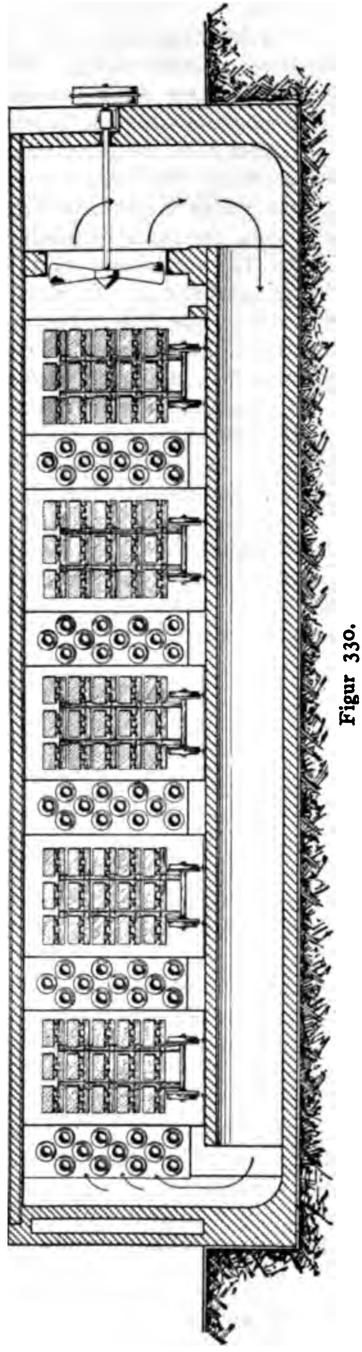
Figur 329.

des Kanales — etwa alle 5 bis 6 m je einer — angeordnet sind. Diese Ventilatoren bewegen ausschließlich die im Trockenkanal befindliche Luft in einer Richtung senkrecht zur Längsachse des Kanales derart, daß diese Luft, von der Heizung kommend, den mit feuchtem Material beladenen nebenstehenden Wagen durchzieht, danach das nächste Heizregister durchstreicht, hierauf den nächsten Wagen passiert und so fort je nach der Anzahl der Gleise; darauf durchstreicht die Luft die Ventilatoren selbst, wird nach unten geführt und gelangt durch die unter dem Niveau der Schienengleise angeordneten Sohlkanäle wieder zur ersten Heizung zurück und so fort.

Außer dieser Querbewegung der im Trockenkanal befindlichen Luft wird eine ganz langsame Fortbewegung dieser Luft in Richtung der Längsachse des Trockenkanales vom kalten Ende nach dem heißen Ende zu bewirkt. Man erreicht diese schwache Fortbewegung dadurch, daß am äußersten heißen Ende des Trockenkanales — welches während des Betriebes geschlossen ist — die im Kanal befindlichen, aus den Materialien ausgetriebenen Wasserdämpfe nebst der vorhandenen Luft aus dem Kanal abgesaugt werden. Da das kalte Ende des Trockenkanales entweder offen ist oder die dort befindlichen Türen mit regulierbaren Luftöffnungen versehen sind, so wird das Luftquantum, das am heißen Ende abgesaugt wird, dadurch ergängt, daß ein langsamer Luftstrom am kalten Ende in den Kanal eintritt und von da allmählich bis zum heißen Ende fortschreitet.

Die am heißen Ende aus der

Trockenanlage abgesaugten Dämpfe werden in einem kleinen, über der Decke des eigentlichen Trockenkanales angeordneten Kanal fortgeführt, Figur 329, um dann wieder in das Innere des Kanales, nunmehr aber sogleich in das Innere der im kälteren Teile des Trockenkanales angeordneten Rohrregister einzutreten. Die Wasserdämpfe durchziehen diese Rohrregister in der Richtung nach dem kälteren Ende hin. Da diese Register durch die im Kanal zirkulierende und aus den Steinen wasserverdampfende Luft ständig von außen abgekühlt werden, und da die Temperaturen, je weiter die Wasserdämpfe im Inneren der Rohre nach dem kalten Ende hin sich fortbewegen, immer niedrigere werden, so müssen die Wasserdämpfe im Inneren der Rohre sich verflüssigen unter Abgabe der latenten Wärme an das Innere des Trockenkanales selbst. Auf diese Art wird der größte Teil des Trockenkanales durch die aus dem Material selbst ausgetriebenen Wasserdämpfe geheizt.


Figur 330.

Die Anwendung dieses bekannten physikalischen Prinzipes, welches bisher für Trockenzwecke noch nie nutzbar gemacht worden war, ermöglicht es, in den MÖLLER & PFEIFERschen Trockenkanälen den Brennstoffaufwand so weit herunterzusetzen, daß er nicht die Höhe erreicht, welche bei direkter Berührung der Feuergase mit dem Trockenmaterial erforderlich ist. Es ist leicht zu übersehen, daß die Nutzbarmachung der im Wasserdampf gebundenen Wärme je nach der Ausdehnung der Kondensationsheizung beliebig weit getrieben werden kann. Da jedoch die Anlagekosten mit der Wiedergewinnung der zur Verfügung stehenden Wärme wachsen, so ist es nicht wirtschaftlich, die Verdampfungsziffer bis zu der letzten erreichbaren Höhe zu treiben. Die genannte Firma trifft im allgemeinen die Einrichtungen so, daß bei guter Steinkohle sich eine Verdampfungsziffer von 1 : 9 bis 1 : 10 ergibt.

Als Hauptvorzüge ihrer Konstruktion gibt die genannte Firma folgende an:

1. „Keine Reparaturen an dem Wagenpark. Da die Feuergase nicht mit dem Wagenpark in Berührung kommen und ein Niederschlag der Wasserdämpfe an den eisernen Wagen unmöglich ist, sind Abnutzungen an der Wagenkonstruktion ausgeschlossen.
2. Höchste Verdampfungsziffern werden erreicht durch die Wiedergewinnung der latenten Wärme des aus dem Trockengute stammenden Wasserdampfes, sowie durch Ausnutzung vorhandener Wärmequellen.

3. Geringste Bedienung. Da die Wagen automatisch in den Kanälen vorgeschoben werden, beschränkt sich die Bedienung auf die Feuerstellen und auf das An- und Abfahren der Wagen mit feuchten und trockenen Ziegeln.

Es können unsere Trockenapparate in hohem Maße angepaßt werden den besonderen Verhältnissen, welche in bestimmten Fällen sich vorfinden, und es ermöglicht diese Anpassungsfähigkeit neben anderen Vorteilen vor allem die Verwertung vorhandener Wärmequellen.

Steht z. B. Abdampf zur Verfügung, so wird man, je nach dem geringeren oder größeren Quantum desselben, entweder einen Teil der Kaloriferheizung oder aber die ganze Kaloriferheizung durch Abdampf ersetzen. Ist genügend Abdampf vorhanden, so kann es auch wirtschaftlich richtig sein, auf die Kondensationsheizung zu verzichten und den ganzen Kanal ausschließlich mit Abdampfheizung auszurüsten. In diesem Falle gewährleistet unser Trockensystem, d. h. die fortdauernde Wiederbenutzung derselben Luft zum Trocknen, nachdem dieselbe durch Zufuhr von neuer Wärme neue Aufnahmefähigkeit für Wasserdampf gewonnen hat, die höchste Ausnutzung des vorhandenen Abdampfes. Wird der Maschinenabdampf auf diese Art nutzbar gemacht für die Trocknung der geziegelten Zementrohmasse, so ist die in demselben enthaltene Wärme vollkommen ausgenutzt, während selbst bei Verwendung von Kondensationsmaschinen, wie bekannt, nur etwa $^1/_6$ der Wärme verwertet, $^5/_6$ aber verloren werden.

Sind die Kosten für Brennmaterial sehr gering und ist z. B. gleichzeitig der Wassergehalt der geziegelten Rohzementmasse klein, so kann es richtig sein, im Interesse einer Ersparnis an Anlagekosten die Kondensationsheizung zu verringern, da es in diesem Falle nicht auf Erreichung höchster Verdampfungsziffern ankommt".

2. Kapitel.

## Die Kälteerzeugung.

Einerseits zur Ausführung vieler chemischer Prozesse, andererseits zur Erhaltung einer gleichmäßigen niedrigen Temperatur in bestimmten Räumen, ist es erforderlich, geeignete Einrichtungen zu treffen, welche dauernd Wärme zu absorbieren vermögen. Man nennt diese Vorrichtungen Mittel zur Kälteerzeugung und sind dieselben den verschiedensten Zwecken dienstbar, so vor allen Dingen zum Abkristallisieren aus Laugen, da die Kristallisation bei niedrigen Temperaturen weit rascher vor sich geht, z. B. in der Paraffin- und Stearinindustrie, ferner in ausgedehntem Maße in der Nahrungsmittelindustrie, z. B. in Butter- und Margarinefabriken, in Spritfabriken, sodann im Gärungsgewerbe, in der Industrie der Sprengstoffe, da namentlich in dieser jede Reaktion und jeder Prozeß bei möglichst niedrigen Temperaturen auszuführen ist, sowie in einer Reihe anderer chemischen Betriebe.

Handelt es sich, wie bei vielen dieser Anwendungen, nur um verhältnismäßig geringe Temperaturen, z. B. + 4 bis 8° C., so spricht man im allgemeinen nicht von Kälteerzeugungsvorrichtungen, sondern von Kühlvorrichtungen. Zur Erzeugung von Temperaturen jedoch, welche unter 0° C. liegen, dienen die Vorrichtungen zur Kälteerzeugung. Hierzu kann man

a) in der Natur vorhandenes Eis,
b) sogenannte Kältemischungen und endlich
c) mechanische Vorrichtungen zur Kälteerzeugung, sogenannte Kältemaschinen,

verwenden.

## § 1. Eigenschaften und Verwendung des Natureises.

Bekanntlich beträgt die Schmelzwärme, d. h. jene Wärmemenge, welche 1 kg Eis bindet, wenn dasselbe aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, rund 79 W. E. Die spezifische Wärme des Eises beträgt 0,5 W. E. für 1 kg, woraus sich diejenige Wärmemenge leicht berechnen läßt, welche erforderlich ist, um 1 kg Natureis in Wasser von bestimmter Temperatur zu verwandeln.

Soll z. B. 1 kg Eis von $-5^0$ C. in Wasser von $+10^0$ C. verwandelt werden, so setzt sich die Gesamtwärme $Q$ aus folgenden Teilen zusammen:

1. Der Wärme $Q_1$, um das Eis von $-5$ auf $0^0$ zu erwärmen, also $Q_1 = 0{,}5(-5+0) = 2{,}5$ W. E.;
2. derjenigen Wärmemenge, welche zum Schmelzen des Eises erforderlich ist oder $Q_2 = 79$ W. E., endlich
3. der Flüssigkeitswärme des Wassers zur Erwärmung auf $10^0$, also $Q_3 = 10$ W. E., folglich $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 2{,}5 + 79 + 10 = 91{,}5$ W. E.,

welche Wärme vom Wasser gebunden oder aufgenommen, also verbraucht wird. Sollen dagegen z. B. 1000 kg Eis von $-10^0$ aus Wasser von $+15^0$ erzeugt werden, so sind hierzu dem Wasser folgende Wärmemengen zu entziehen:

1. $Q_3 = 1000 \cdot (15 - 0) = 15000$ W. E.;
2. $Q_2 = 1000 \cdot 79 = 79000$ W. E. und endlich
3. $Q_1 = 1000 \cdot 0{,}5 \cdot (-10 \pm 0) = 5000$ W.E., also zusammen 99000 W.E.

Die Verwendung des Roh- oder Natureises ist seit der Vervollkommnung der Kältemaschinen mehr und mehr zurückgegangen. Wo dasselbe noch Anwendung findet, wird es in Eisräumen, Eiskellern verwandt, d. h. in geschlossenen Räumen, welche ringsum, womöglich von allen Seiten und von der Decke aus von Eislagen von 1—2 m Stärke umgeben sind. In Gegenden, welche über große und daher billige Eismengen im Winter verfügen, ist diese Verwendung noch allgemein üblich.

Trotzdem wird auch dort den Kältemaschinen dann der Vorzug gegeben werden müssen, wenn es sich um eine genaue Regulierung der zu erzeugenden Temperaturen, also um eine dauernde Aufrechterhaltung bestimmter Temperaturen in bestimmten Räumen handelt, was mit Eislagen infolge der Schmelzverluste durch Wärmezustrahlung von außen nicht dauernd durchführbar ist.

## § 2. Die Kältemischungen.

Die Wirkung der Kältemischungen beruht auf der Tatsache, daß salzhaltige Lösungen einen tieferen Gefrierpunkt als reines Wasser (oder als das sonstige Lösungsmittel) besitzen und daß daher Eis oder Schnee bei Berührung mit festen Salzen unter Auflösung der letzteren schmelzen muß, wobei große Wärmemengen als Schmelzwärme des Eises und meistens auch noch als Lösungswärme des Salzes verbraucht werden, so daß, falls für genügende Isolation gegen Wärmezufuhr von außen Sorge getragen ist, hierdurch eine bedeutende Temperaturerniedrigung bewirkt, also auch einem in diese Lösung gebrachten Gefäß seine Wärme entzogen wird. Hierbei beruht die Intensität der Kältemischungen in ihrer Wirkung auf der mehr oder weniger vollkommenen Zustandsänderung (oder dem Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand) aller beteiligten Körper.

Einige Kältemischungen und die mit ihnen erzeugten Temperaturen sind im folgenden zusammengestellt.[1]

1 kg Schnee mit $^1/_3$ kg Kochsalz gemischt geben eine Temperatur von $-21^0$, die Temperatur des Gefrierpunktes gesättigter Kochsalzlösung. 3 kg Chlor-

[1] Lexikon der gesamten Technik. 1. Auflage. 5. p. 373.

calcium von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 6\,H_2O$, mit 2 kg Schnee oder zerstoßenem Eis ergeben — 33°, zwei Teile Chlorcalcium mit einem Teil Schnee ergeben — 42°. Bei einer Mischung von Kohlensäureschnee mit flüssiger, schwefliger Säure erhält man — 82°, unter der Luftpumpe sogar — 106°. Einige andere Kältemischungen sind in der folgenden Tabelle nach zunehmenden Temperaturen geordnet enthalten.

| | Stoff | Gewichtsteile | Temperaturerniedrigung Anfang | Ende | °C. Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Salmiak . . . . . . . .<br>Salpeter . . . . . . . .<br>Wasser . . . . . . . . | 5<br>5<br>16 | 10 | — 12 | 22° |
| 2 | Salmiak . . . . . . . .<br>Salpeter . . . . . . . .<br>Glaubersalz . . . . . .<br>Wasser . . . . . . . . | 5<br>5<br>8<br>16 | 10 | — 15 | 25 |
| 3 | Salpeter s. Natron . . .<br>Verdünnte Salpeter s. . . | 3<br>2 | 10 | — 20 | 30 |
| 4 | Schnee . . . . . . . .<br>Kochsalz . . . . . . .<br>Salmiak . . . . . . . .<br>Salpeter . . . . . . . | 24<br>10<br>5<br>5 | + 10 | — 28 | 38 |
| 5 | Schwefelsaures Natrium .<br>Salpetersaures Ammoniak .<br>Verdünnte Salpeter s. . . | 6<br>5<br>4 | 10 | — 40 | 50 |
| 6 | Schnee . . . . . . . .<br>Chlorcalcium . . . . . | 4<br>5 | + 10 | — 40 | 50 |
| 7 | Schnee . . . . . . . .<br>Potasche . . . . . . . | 3<br>4 | 10 | — 46 | 56 |

## § 3. Die Kältemaschinen.

Während bei den Kältemischungen diejenige Wärmemenge, welche beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand gebunden wird, also die Schmelzwärme, nutzbar gemacht wird, indem dieselbe der Umgebung entzogen und dadurch die Abkühlung bewirkt wird, beruhen die Kältemaschinen auf der Verwendung der Verdampfungswärme, d. h. derjenigen Wärmemenge, welche bei dem Übergang von Flüssigkeiten mit niedrigen Siedepunkten in den dampfförmigen Zustand gebunden wird, also der Umgebung entzogen werden muß. Außer diesem Prinzip, nach welchem die sogenannten Kaltdampfkältemaschinen arbeiten, war anfänglich in den ersten Kältemaschinen, den sogenannten Kaltluftmaschinen, das Prinzip der Abkühlung atmosphärischer Luft bei der Expansion unter Arbeitsleistung zur Anwendung gekommen, wobei eine beträchtliche Temperaturerniedrigung der Luft bewirkt wurde, aber zur Erzielung einigermaßen günstiger, wirtschaftlich brauchbarer Kälteeffekte infolge der außerordentlich geringen spezifischen Wärme der Luft im Verhältnis zu derjenigen der Dämpfe außerordentlich große Maschinen erforderlich waren. Hieraus ist es zu erklären, daß die Kaltluftmaschine sich dauernd nicht zur Kälteerzeugung einführen konnte.

Die in den Kaltdampfmaschinen als vermittelnde Körper, Kälteträger

oder **Kältemedien** zur Verwendung kommenden Kaltdämpfe bezw. deren Flüssigkeiten sind im wesentlichen folgende:

1. Ammoniak $NH_3$;
2. Kohlensäure $CO_2$;
3. schweflige Säure $SO_2$;
4. eine Mischung von $SO_2$ und $CO_2$, die sogenannte Pictetflüssigkeit.

Die physikalischen Konstanten dieser Flüssigkeiten und einiger anderer wichtiger Flüssigkeiten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

| | Stoff | Kritischer Druck Atm. | Kritische Temperatur °C. | Siedepunkt bei 1 Atm. Spannung °C. | Erstarrungspunkt °C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $H_2O$ . . . | 200 | + 365 | + 100 | + 0 |
| 2 | $NH_3$ . . . | 115 | + 130 | − 33 | − 76 |
| 3 | $CO_2$ . . . | 75 | + 31 | − 80 | − 57 bei 5 Atm. |
| 4 | $O_2$ . . . | 51 | − 119 | − 182 | — |
| 5 | Atm. Luft . | 39 | − 140 | − 191 | — |
| 6 | $N_2$ . . . | 35 | − 146 | − 194 | − 214 |
| 7 | $H_2$ . . . | 20 | − 234 | − 253 | − 259 |

Das Gemeinsame aller Kaltdampfmaschinen hinsichtlich ihrer Wirkungsweise ist folgendes.

Die in einem geschlossenen Gefäße, meistens einer Rohrschlange mit Abschlußventil, befindliche Kälteflüssigkeit oder Kaltdampfflüssigkeit wird durch Öffnen dieses Absperrventiles zur Ausströmung gebracht. Hierdurch findet in dem an dieses Ventil anschließenden, meist in einer länglichen, mehrfach gewundenen Rohrspirale bestehenden Raume eine lebhafte, mit starker Druckerniedrigung verbundene Verdampfung statt. Die zur Verdampfung der Kälteflüssigkeit erforderliche Wärme wird hierbei dem die Rohrschlangen umgebenden Medium, z. B. einer Kochsalzlösung in dem betreffenden Behälter, dem sogenannten Verdampfer, Refrigerator, Generator oder Eiserzeuger entzogen, wodurch sich diese Lösung stark abkühlt, meistens auf eine Temperatur, welche etwa 5—10° unter dem Gefrierpunkt des Wassers liegt. Die in der Rohrschlange befindlichen Kaltdämpfe müssen nun, um einen kontinuierlichen Kreisprozeß ausführen zu können, ohne irgendwelchen Verlust an Kälteflüssigkeit wieder verflüssigt werden. Hierzu sind zwei Wege gegeben. Bei dem älteren, ohne beträchtliche Anwendung maschineller Kräfte durchführbaren Prozesse werden die Kältedämpfe zunächst von Wasser absorbiert, hierauf in einem Heizkessel wieder aus diesem Wasser ausgetrieben, sodann die hierbei unter starken Druck gesetzten Dämpfe abgekühlt und wieder in einem Kondensator verflüssigt. Bei dem anderen Prozesse werden die Kaltdämpfe aus der Rohrspirale durch eine leistungsfähige, nach Art eines Luftkompressors gebaute Pumpe abgesaugt, komprimiert und unter diesem Drucke in einem Kondensator wieder verflüssigt. Die nach dem ersten Verfahren arbeitenden Maschinen heißen Absorptionsmaschinen, die nach dem letzteren arbeitenden Maschinen Kompressionsmaschinen.

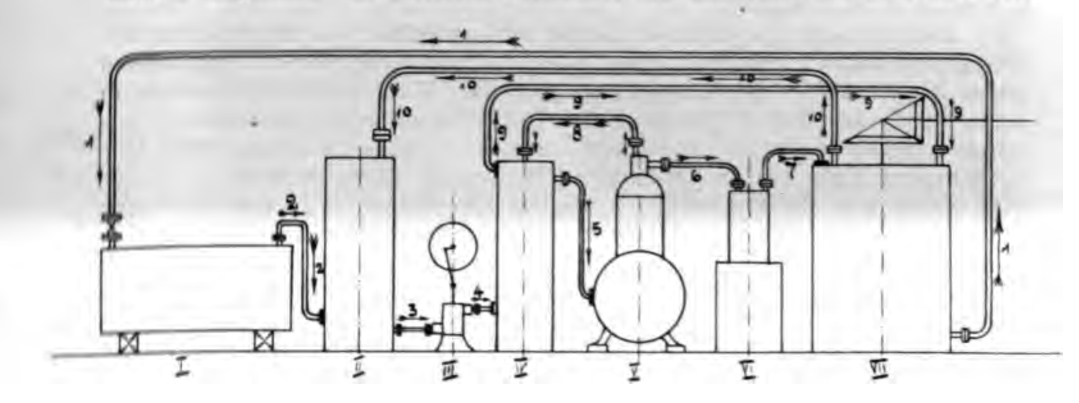
## A. Die Absorptionskältemaschinen.

Bei ihnen wird als Kälteflüssigkeit oder Kälteträger ausnahmslos Ammoniak ($NH_3$) verwandt, sowie als absorbierende Flüssigkeit Wasser. Der Kreisprozeß, den das Ammoniak durchzumachen hat, läßt sich kurz folgendermaßen erklären.

Aus einer ammoniakreichen Lösung wird durch Erwärmung in einem geschlossenen Kessel durch frischen Dampf oder Abdampf das Ammoniak abdestilliert, wobei ein Druck entsteht, welcher die Ammoniakdämpfe in einem anschließenden Kondensator bei der hier erfolgenden Abkühlung zur Verflüssigung bringt. Das so erzeugte flüssige Ammoniak verdampft in dem Refrigerator, Verdampfer oder Generator, oder auch Kälteerzeuger genannt, gelangt von hier in einen mit der aus dem Destillator zurückkehrenden gasarmen Flüssigkeit gefüllten Behälter, in welchem sich die Absorption der Ammoniakdämpfe durch das Wasser vollzieht, worauf die nunmehr wieder angereicherte Lösung durch eine Pumpe in den unter Druck stehenden Destillationskessel zurückgeführt wird. Da die Aufnahmefähigkeit der armen Lösung für das Ammoniak um so größer ist, je niedriger die Temperatur ist, so muß die letztere durch geeignete Wärmeaustauschvorrichtungen möglichst herabgezogen werden. Die folgende Tabelle gibt in Prozenten die in Wasser lösbaren Mengen von Ammoniak bei den verschiedenen Temperaturen und Drücken an.

| Atm. $t$ = | 20 | 30 | 60 | 100 | 140° C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 37 | 30 | 15 | — | — | % |
| 3 | — | — | 32 | 12 | — | % |
| 6 | — | — | — | 22 | 6 | % |
| 9 | — | — | — | 34 | 14 | % |

Die erschöpfte und arme Lösung enthält meistens nur 10% Ammoniak. Die Ausführung einer solchen Absorptionskältemaschine ist in Figur 331 schematisch dargestellt. In derselben bezeichnet von links nach rechts: *I* den Ver-




Figur 331.

dampfer oder Generator, *II* das Absorptionsgefäß, *III* die Pumpe für die reiche Lösung, *IV* den Temperaturwechsler zum Wärmeausgleich, *V* den Destillationskessel, *VI* einen Wasserabscheider für etwaige aus dem Destillationskessel mitgerissene Wasserdämpfe, *VII* den Kondensator zum Niederschlagen der Ammoniakdämpfe, ferner 1 die Leitung des flüssigen Ammoniaks vom Konden-
r zum Verdampfer, 2 die Leitung vom Verdampfer zum Absorptionsgefäß,
4 die Saug- und Druckleitung der Zirkulationspumpe, 5 die Leitung der
ierten Flüssigkeit nach dem Destillationskessel, 6, 7 die Leitung von

letzterem zum Kondensator durch den Wasserabschneider hindurch. Aus dem Destillationskessel gelangt die gasarme, heiße Flüssigkeit durch die Leitung 8 in den Temperaturwechsler, um hierbei die kalte, aus dem Absorptionszylinder kommende Flüssigkeit vorzuwärmen und sich ihrerseits abzukühlen. Hierauf wird dieselbe durch die Leitung 9 noch durch den Kondensator zur weiteren Abkühlung geführt und gelangt endlich durch die Leitung 10 nach dem Absorptionsgefäß in kaltem Zustande zurück, wo direkt die Mischung mit den kalten, aus dem Generator kommenden Ammoniakdämpfen vor sich geht.

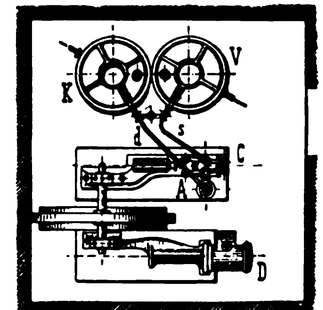
Durch zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, daß von der, der Maschine zugeführten Wärme etwa nur 50% nutzbar gemacht werden können, so daß also das effektive Leistungsverhältnis dieser Maschinen viel geringer als dasjenige der folgenden Klasse der Kompressionsmaschinen ist. Aus diesem Grunde werden diese Maschinen in Deutschland kaum noch ausgeführt, sie finden sich höchstens noch dort mit Vorteil vor, wo der Abdampf von Dampfmaschinen oder anderen Betrieben nutzbar gemacht werden kann. Der einzige Vorteil dieser Maschinen gegenüber der nachfolgenden Klasse liegt in dem Fortfall eines größeren Kraftbedarfes, also einer größeren Maschinenanlage.

Der Hauptvertreter dieser Maschinen ist die CARREsche Absorptionsmaschine, welche jedoch auch in Deutschland kaum noch gebaut wird und in Betrieb befindlich ist.

### B. Die Kompressionskältemaschinen.

Im Gegensatz zu der früheren Klasse können bei ihnen alle Flüssigkeiten mit niedrigem Siedepunkte, sogenannte Kaltdämpfe, zur Anwendung gelangen. Hauptsächlich sind es jedoch nur Ammoniak, Kohlensäure und schweflige Säure, welche als Kälteträger Anwendung finden.

Das allen Maschinen gemeinsame Prinzip ist folgendes. Das in einem Kondensator unter Druck durch Abkühlung verflüssigte Ammoniak (Kohlensäure oder schweflige Säure) tritt durch ein Nadel- oder Regulierventil in die Rohrspiralen eines Verdampfers oder Generators ein, in welchem es verdampft. Die hierzu erforderliche Wärme wird der, den Verdampfer ausfüllenden Kälteflüssigkeit, meistens Salzsoole, entzogen, wodurch die letztere stark abgekühlt wird. Am Ende des Verdampfers werden die Dämpfe durch eine Kompressionspumpe abgesaugt und in derselben wieder auf den zur Verflüssigung im Kondensator erforderlichen Druck verdichtet.



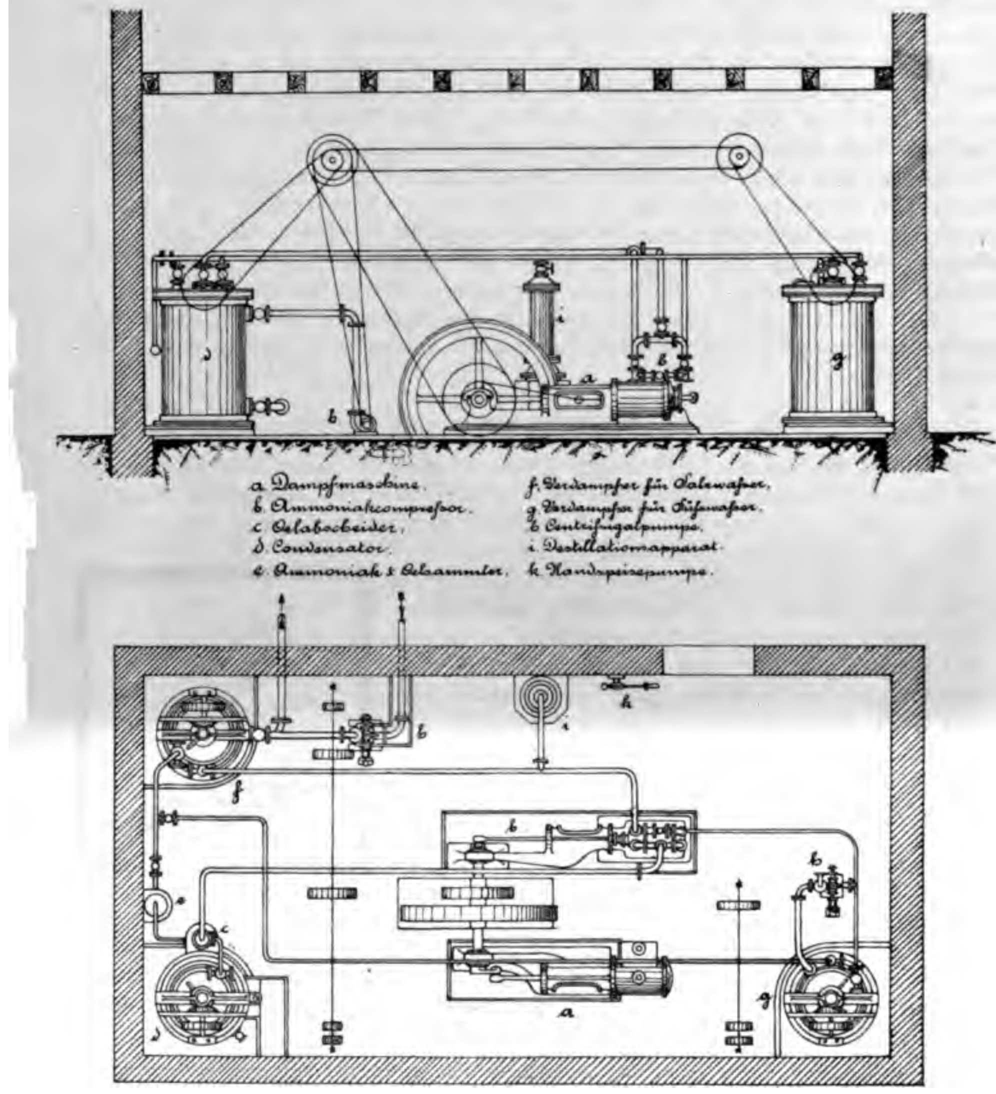
Figur 332.

Die den verschiedenen Temperaturen dieser Kaltdämpfe entsprechenden Drücke oder Sättigungsspannungen $p$ (kg/qcm), die spezifischen Volumina $v$ (cbm/kg) die Flüssigkeitswärmen und Verdampfungswärmen $q$ und $r$ für die drei genannten Kältdämpfe sind in der nachfolgenden Tabelle[1] enthalten.

| $t$[1] | Ammoniak | | | | Kohlensäure | | | | Schweflige Säure | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $p$ | $v$ | $q$ | $r$ | $p$ | $v$ | $q$ | $r$ | $p$ | $v$ | $q$ | $r$ |
| −20 | 1,90 | 0,646 | −17,34 | 327,2 | 20,3 | 0,0195 | − 9.55 | 66,35 | 0,650 | 0,508 | − 7,25 | 96,06 |
| −10 | 2,92 | 0,432 | − 8,83 | 322,3 | 27,1 | 0,0143 | − 5,00 | 61,47 | 1,037 | 0,329 | − 3,16 | 93,44 |
| 0 | 4,35 | 0,298 | 0 | 316,1 | 35,4 | 0,0104 | 0 | 55,45 | 1,584 | 0,211 | 0 | 91,20 |
| +10 | 6,27 | 0,211 | 9,17 | 308,6 | 45,7 | 0,0075 | 5,71 | 47,74 | 2,338 | 0,152 | 3,28 | 88,29 |
| +20 | 8,79 | 0,154 | 18,66 | 299,9 | 58,1 | 0,0052 | 12,82 | 36,93 | 3,347 | 0,107 | 6,68 | 84,70 |
| +30 | 12,01 | 0,114 | 28,49 | 289,7 | 73,1 | 0,0030 | 25,25 | 15,00 | 4,666 | 0,076 | 10,19 | 80,44 |

[1] Lex. d. ges. Techn., 1. Aufl. 5. (p. 357) Tab. I.

**Die schematische Darstellung einer solchen Kompressionskälteerzeugungsmaschine ist in Figur 332[1] gegeben. Hierin bezeichnet *D* die Antriebsdampfmaschine, *C* den Ammoniakkompressor, welcher durch die Saugleitung *s* mit dem Verdampfer *V* und durch die Druckleitung *d*, in welche meist noch ein Ölabscheider *A* zum Abtrennen des von den Ammoniakdämpfen etwa mit-**




Figur 333.

gerissenen Schmieröles eingeschaltet ist, mit dem Kondensator *K* verbunden ist, aus welchem die Flüssigkeitsleitung das flüssige Ammoniak zu dem Regulierventil und dem Verdampfer zurückführt. In letzterem befindet sich entweder abzukühlendes Süßwasser oder eine gleichfalls abzukühlende Salzlösung. Im ersteren Falle darf die Abkühlung natürlich nicht unter den Gefrierpunkt des Süß-

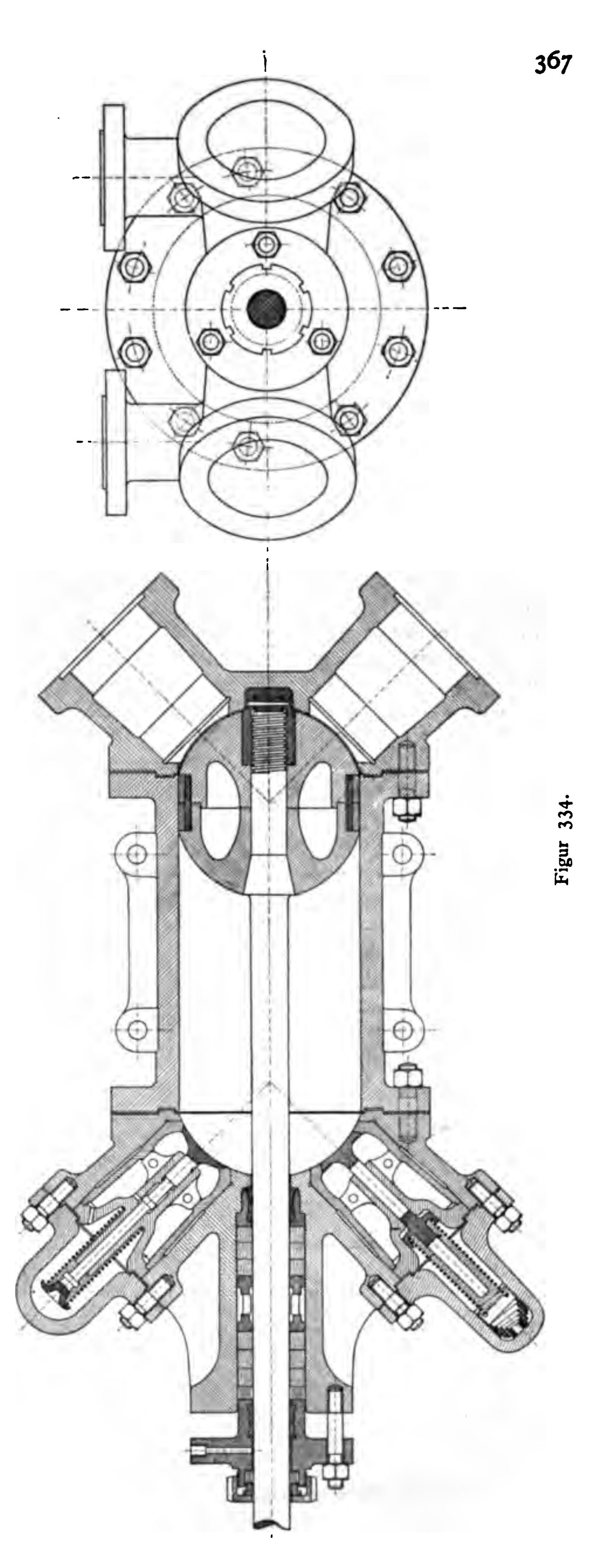
[1] Lexikon d. ges. Technik. 1. Aufl. 5. p. 359.

wassers getrieben werden. Solche Süßwasserkühler dienen z. B. zur Herstellung des Kühlwassers für die Gärbottige in Bierbrauereien.

Die Salzwasserkühler sind, wenn in ihnen Kunsteis erzeugt werden soll, meistens kastenförmig gestaltet.

Die Anordnung einer Kühlmaschinenanlage der Maschinenbauanstalt Humboldt in Kalk bei Köln a. R. ist in Figur 333 im Aufriß und Grundriß dargestellt. Aus der der Figur beigegebenen Buchstabenerklärung ist die Bedeutung der einzelnen Teile der Maschinenanlage ohne weiteres verständlich. Die von der Dampfmaschine angetriebene Transmissionsanlage dient einmal zum Antrieb der Salzwasserzirkulationspumpe *h*, sowie der Rührvorrichtungen im Kondensator *d* und in den beiden Verdampfern für Salzwasser *f* und Süßwasser *g*. In die Druckleitung vom Kondensator *d* zum Verdampfer *f* ist noch ein Öl- und Ammoniaksammler eingeschaltet. *i* ist der Destillationsapperat zur Ergänzung des im Kreislaufe in der Maschine befindlichen Ammoniaks, welcher durch eine kleine Handspeisepumpe aus den Salmiakballons gespeist wird.

Figur 334 zeigt die Einrichtung eines Linde-schen Kompressors, welcher mit je einem Saug- und Druckventil an jeder Zylinderseite und einer langen, in besonderer



Figur 334.

Weise das Austreten von Ammoniakdämpfen verhütenden Stoffbüchse versehen ist. Bei derselben wird zwischen zwei Packungen mittelst einer sogenannten Laterne ein Hohlraum gebildet und mit einer bestimmten Sperrflüssigkeit gefüllt gehalten, welche bei vollständiger chemischer Neutralität gegen den Kälteträger nicht bloß die Aufgabe hat, den Kompressionsraum von der Atmosphäre abzuschließen, sondern auch, in den Zylinder eindringend, die schädlichen Räume auszufüllen und die Reibung der inneren Organe zu vermindern. Die Sperrkammer wird in der Regel mit der Saugleitung verbunden. Als Material für die beiden Packungen werden verwendet: Bei $NH_3$ entweder Baumwollschnüre mit abschließendem Gummiring oder Metallpackungen, bei $SO_2$ neuerdings auf der inneren Seite Metallpackung, auf der äußeren Seite Talkumschnüre mit einem abschließenden Gummiringe, bei $CO_2$ Lederstulpen. Als Sperrflüssigkeit findet sich bei $NH_3$: besonders präpariertes Mineralöl (Kompressoröl), bei $CO_2$ Glyzerin. Bei $SO_2$ unterbleibt die Anwendung einer Sperr- und Schmierflüssigkeit wegen der chemischen Einwirkungen.

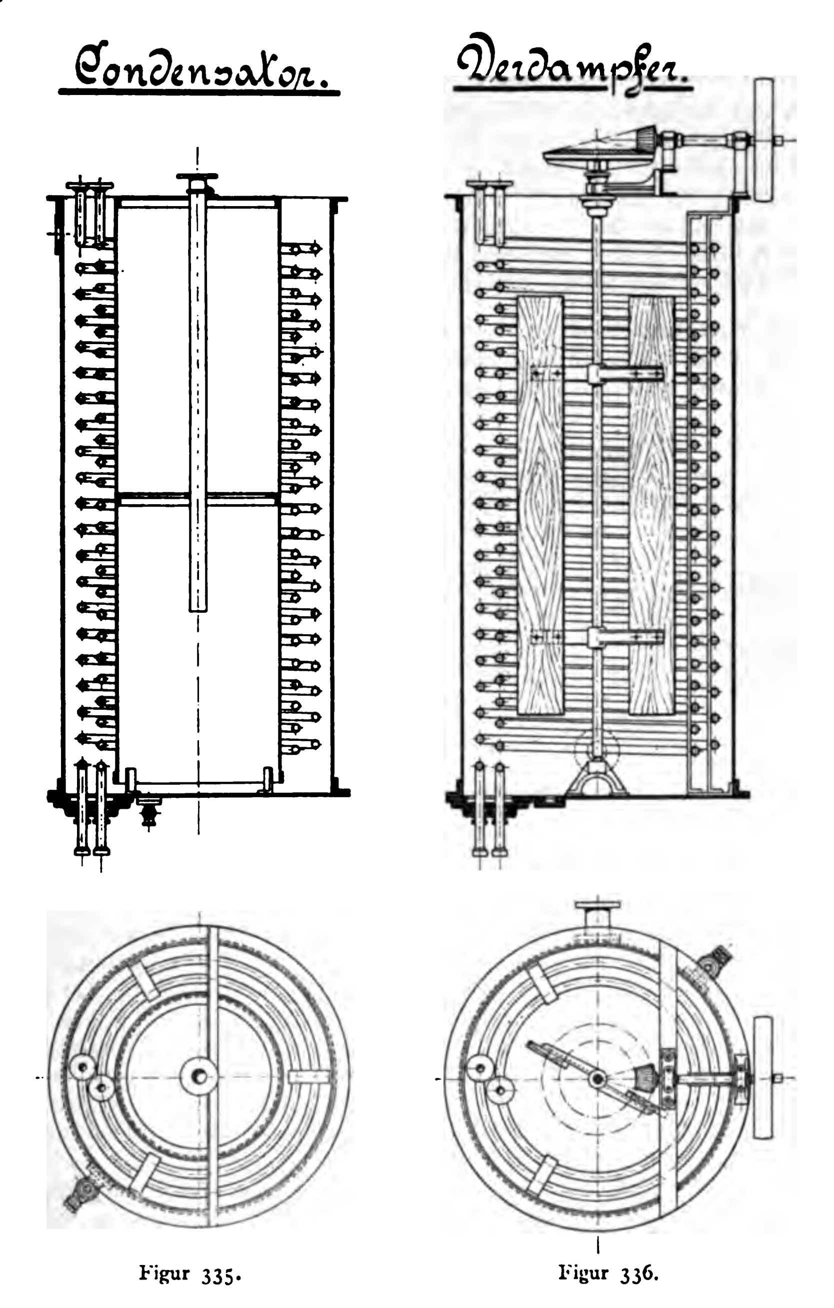
Die Figuren 335, 336 zeigen einige Anordnungen des zu diesem Kompressor gehörigen Kondensators und Verdampfers in den Vertikalschnitten, ohne und mit einem Rührwerk zum Zwecke eines möglichst lebhaften Wärmeaustausches.

Um einen Vergleich der Leistungen von Ammoniak, Kohlensäure und schwefliger Säure zu erreichen, wurden in der Versuchsstation des Polytechnischen Vereins zu München unter möglichst gleichen Verhältnissen Versuche angestellt, deren Resultate in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben sind. Hierbei arbeiteten drei Maschinen von gleicher Kälteleistung unter vollkommen gleichen äußeren Bedingungen. Das Kühlwasser lief dem Kondensator mit ungefähr 10° C. zu. Die Kondensatoren und Verdampfer hatten bei den drei Maschinen dieselbe Größe der Oberflächen. Der Antriebsdampf wurde aus dem gleichen Dampfkessel mit gleichem Drucke geliefert. Die Umdrehungsgeschwindigkeit war je für eine Maschine die gleiche während der verschiedenen Versuche.

| | Ablauftemperatur des | | Kälteleistung pro Stunde | Indizierte Arbeit der Dampfmaschine in PS. | Kälteleistung pro Stunde und indiz. PS. |
|---|---|---|---|---|---|
| | Kühlwassers | Salzwassers | W. E. | | W. E. |
| (1893) | 19,29 | + 2,81 | 86412 | 16,00 | 5401 |
| | 20,01 | − 5,07 | 66515 | 16,70 | 3983 |
| | 19,60 | − 12,90 | 43539 | 15,49 | 2811 |
| $NH_3$ | 19,59 | − 21,04 | 30611 | 14,44 | 2120 |
| | 34,26 | − 4,96 | 55511 | 21,91 | 2534 |
| (1894) | 20,26 | + 2,87 | 78605 | 19,26 | 4081 |
| | 20,80 | − 4,97 | 63100 | 21,55 | 2928 |
| | 20,85 | − 13,13 | 48037 | 21,70 | 2214 |
| $CO_2$ | 20,50 | − 21,55 | 34390 | 20,55 | 1673 |
| | 35,69 | − 5,10 | 58904 | 28,36 | 2077 |
| 1889) | 19,72 | + 3,04 | 76490 | 21,81 | 3507 |
| | 19,70 | − 4,99 | 53360 | 20,88 | 2556 |
| | 19,59 | − 12,90 | 34720 | 18,75 | 1852 |
| $SO_2$ | 19,51 | − 21,00 | 17130 | 15,93 | 1075 |
| | 35,18 | − 4,99 | 46910 | 27,56 | 1702 |

Aus der Tabelle geht zunächst hervor, daß die Kälteleistung bei Ammoniak die absolut größte für eine indizierte Pferdestärkenstunde war, nämlich 5401 W. E. gegen 4081 bei Kohlensäure und 3507 bei schwefliger Säure. Wie durch Vere gleichfalls festgestellt ist, sind die Ventilwiderstände bei den verschiedenen

Maschinen verschieden und zwar für Ammoniak am kleinsten (etwa 0,1 Atm.), für schweflige Säure etwa 0,12 und für Kohlensäure etwa 0,8 Atm. auf der Saugseite und etwa um ein Viertel mehr auf der Druckseite. Diesen Druck-




Figur 335. Figur 336.

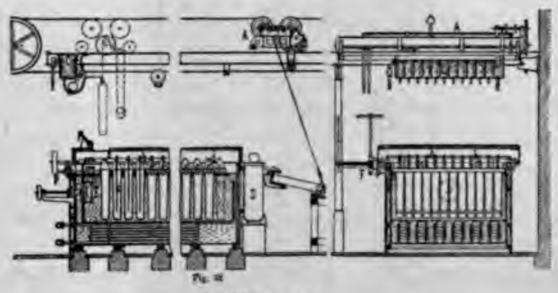
differenzen entsprechen nun aber Temperaturdifferenzen, wie die vorstehende Zusammenstellung sie zeigt. Während hiernach die Effektverluste infolge der Ventilwiderstände (bei $t_2 = 20^0$) fur $NH_3$ mindestens $6\%$, für $CO_2$ mindestens $8\%$ betragen, findet man für $SO_2$ mindestens $16\%$. Die Erhöhung des Arbeitsverbrauches infolge der äußeren (Reibungs-)Widerstände, welche bei den Kalt-

luftmaschinen und bei den Schwefeläthermaschinen wegen der großen Zylinderdimensionen von hervorragendem Einflusse waren, spielen bei den neueren Kaltdampfmaschinen keine wesentliche Rolle. Sie wurden bei $NH_3$ und $CO_2$ zu etwa 5 %, bei $SO_2$ zu etwa 10 % gemessen.

Überblickt man die Art und Weise und die relative Größe der vorstehend erörterten Verluste, so ergibt sich:

1. daß der kalorische Wirkungsgrad, welcher dem grundsätzlich ausgeführten Arbeitsvorgang entpricht, für $NH_3$ und $SO_2$ ein annähernd gleich hoher ist, zirka 90°, während er für $CO_2$ je nach der Temperatur $t'$ von 80 % bis unter 40 % herabsinkt und
2. daß infolge der Ventilwiderstände und der passiven Widerstände der Arbeitsverbrauch bei sonst gleichen Verhältnissen für $SO_2$ um wenigstens 15 % größer ausfallen muß, als für $NH_3$.

Die Konstruktion eines Eiserzeugungsapparates oder Generators ist aus Figur 337[1] im Längsschnitt und Querschnitt zu ersehen. Das zur Eisfabrikation dienende Wasser wird in Blechzellen eingefüllt und die letzteren in eine Salzlösung eingetaucht, welche in dem Generatorkasten durch Abgabe von Wärme an die im unteren Teile des Kastens liegenden Verdampferspiralen auf einer Temperatur von ungefähr $-6°$ gehalten wird.



Figur 337.

Der Kältebedarf eines solchen Generators pro kg Eis berechnet sich aus der Gleichung

$$w = (l + s)(t + 80 - 0{,}5 \cdot t_1) + V,$$

worin $t$ die Einfülltemperatur des Süßwassers, $t_1$ die Temperatur der Salzlösung oder des Eises, $V$ die Wärme, welche den Zellen und den Zellenwagen zu entziehen ist, einschließlich der durch Leitung und Strahlung von außen her eindringenden Wärme und der Kondensationswärme der aus der atmosphärischen Luft an die kalten Flächen sich niederschlagenden Feuchtigkeit. Die Gesamtwärme $w$ beträgt niemals weniger als 120 W. E. für 1 kg Eis, meistens jedoch weit mehr. Die genannten Zellen sind reihenweise in Rahmen gefaßt, die sich mittelst Rollen auf Schienen in der Längenrichtung des Generators verschieben lassen. Am vorderen Ende hebt ein Laufkran $A$ je eine Zellenreihe mit ausgefrorenem Inhalt aus der Salzlösung, taucht sie in ein mit lauwarmem Wasser gefülltes Gefäß, das sogenannte Auftaugefäß $D$, um das Eis von den Zellenwandungen abzulösen, und hebt sie alsdann auf eine Kippvorrichtung, auf welcher die Entleerung der Zellen erfolgt. Die entleerte Zellenreihe wird durch den Laufkran an das hintere Ende des Generators transportiert, durch eine mechanische Füllvorrichtung $C$ werden alle Zellen gleichzeitig auf richtige Höhe gefüllt und, nachdem die sämtlichen Zellenreihen durch einen Vorschubmechanismus $F$ um eine Teilung vorgeschoben wurden, in die Salzlösung eingetaucht. Die Verdampferröhren $H$ befinden sich in der Regel (getrennt durch einen Zwischenboden) unter den Zellen, und wird die Salzlösung durch Flügelräder $E$ unterhalb längs der Rohre und oberhalb zwischen den Zellen hindurch in so lebhafter Bewegung erhalten, daß die Temperaturunterschiede an den verschiedenen Stellen des Generators nicht mehr betragen als 0,5° C. Die auf solche Weise hergestellten Eisblöcke haben meist eine Länge

[1] Lexikon d. ges. Technik. 1. Aufl. 5. p. 368. Figuren 32 und 32a.

von 1 m, ein Gewicht von 18—25 kg und bedürfen zum Ausfrieren (bei —6° C.) etwa 12—24 Stunden.

Zur Herstellung sogenannten kristallklaren Eises sind verschiedene Methoden angewandt worden, einmal die Verwendung von destilliertem Wasser zum Einfüllen in die Zellen, welches also möglichst von Luft befreit ist und sodann die Bewegung sogenannter Flossen oder Lamellen, wie solche in Figur 337 links dargestellt und mit *c* bezeichnet sind, welche in das Wasser eintauchen und in wagerechte Schwingungen versetzt werden, wodurch möglichst alle Luft aus den Eiszellen entfernt wird. Allerdings bleibt immer noch ein gewisser Kern nach dem Ausheben der Lamellen von dem Trübeis bestehen (10—12°/$_0$), welcher nicht entfernt werden kann.

Soll die in den Verdampfern abgekühlte Salzlösung nicht zur Eiserzeugung, sondern zur Abkühlung von Lagerräumen und anderen Betriebsräumen dienen, so sind zweierlei Methoden in Gebrauch.

Bei der einen wird die Salzlösung direkt durch Rohrschlangen geleitet, welche an den Decken der kühlenden Räume, z. B. Lagerräume, für Nahrungsmittel, Lagerkeller von Bierbrauereien usw. entlang geführt sind. Bei der anderen Methode wird die in die betreffenden Räume einzuführende bezw. zur Ventilation und Kühlung dienende Luft in besonderen Luftkühlapparaten abgekühlt, welche meist aus zwei Kammern bestehen, in welchen sich Rohrspiralen befinden, in denen sich Salzwasser zirkuliert. Durch verstellbare Klappen kann die Luft entweder der einen oder der anderen Kammer zugeführt werden, wobei stets die eine Kammer mit kalter Lösung gespeist wird, während in der anderen Kammer durch Durchleiten warmen Wassers durch die Rohrspiralen ein Auftauen der an der Oberfläche der Spiralen gebildeten Niederschläge bewirkt wird. Die Umschaltung dieser Kammern erfolgt je nach Bedarf in bestimmten Zeiträumen.

Eine Ausführung der letzteren Art der Firma Maschinenbauanstalt „Humboldt" in Kalk bei Köln ist auf Tafel 3 abgebildet und durch die der Tafel beigeschriebene Buchstabenerklärung ohne Weiteres verständlich.

Die Anordnung einer vereinigten Eis- und Kühlmaschinenanlage der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Wiesbaden für die Farbwerke Bayer & Co. in Leverkusen ist in den Tafeln 4—7 dargestellt. In diesen Tafeln gelten folgende Bezeichnungen. Es ist:

a) die Zudampfleitung;
b) die Abdampfleitung;
c) die Einspritzwasserleitung;
d) die Überlaufleitung der Luftpumpe;
e) die Wasserleitung zum Kühlturm;
f) die Kaltwasserleitung zum Kühlturm;
g) die Wasserleitungen zu den Kondensatoren;
h) die Überlaufleitungen von den Kondensatoren;
i) die Kühlwasserleitung des Flüssigkeitskühlers;
k) die Warmwasserleitung zum Auftaugefäß;
l) die Salzwasser-Saugleitung;
m) die Salzwasser-Druckleitung;
n) die Kondenswasserleitung;
o) die Ammoniak-Druckleitung;
p) die Ammoniak-Saugleitung;
q) die Ammoniak-Flüssigkeitsleitung;
r) die Naßluftleitung;
s) die Auspuffleitung.

Über die Kälteleistung usw. dieser Anlage macht die letztere Firma folgende Mitteilungen. Die Anlage besteht 1. aus einem Lindeschen Doppelkompressor

Nr. VI + VI, gekuppelt mit einer einzylindrigen Ventil-Dampfmaschine für eine Erzeugung von 2000 kg Blockeis pro Stunde. 2. aus einem Kompressor Nr. VIII, gekuppelt mit einer Tandem-Ventil-Dampfmaschine für eine Erzeugung von 2200 kg Blockeis pro Stunde, 3. aus einem Doppelkompressor Nr. VIII + VIII, gekuppelt mit einer Tandem-Ventil-Dampfmaschine für eine Erzeugung von 4400 kg Blockeis pro Stunde. Die Anlagen 1 und 2 sind zur Erzeugung von Blockeis und zur Abgabe von Kühlung mittels zirkulierender Salzsoole eingerichtet, die Anlage 3 arbeitet nur auf Blockeis.

Die Dampfmaschinen dienen nur zum Antrieb der mit ihnen gekuppelten Ammoniak-Kompressoren, während sämtliche Zubehöre wie Rührwerke, Vorschubvorrichtungen der Generatoren, Salz- und Kühlwasserpumpen einen eigenen Antrieb mittels elektrischer Motore haben.

Auch die Eiskrane sind elektrisch angetrieben und zwar hat Anlage 1 einen Seilkran, Anlage 2 ein Zweimotorenkran, und die beiden Generatoren der Anlage 3 zwei Einmotorenkrane.

Im Folgenden soll an einem Beispiel noch die Wärmeleistung, der Kraft- und Kohlenverbrauch eines Salzwassereiserzeugers oder Generators angegeben werden.

Beispiel. In einem Salzwassergenerator zirkulieren in der Stunde 69,85 cbm = 69 850 l Salzsole. Die Eintrittstemperatur derselben in den Generator beträgt $-2{,}6^0$ C., die Austrittstemperatur der Sohle nach erfolgter Abkühlung im Generator $-4{,}97^0$ C., die Abkühlung derselben also $2{,}37^0$. Da die spezifische Wärme der Salzlösung bei $23^0$ Baumé = 0,86 W. E./kg beträgt, so ist die gesamte Kälteleistung = 69 850 · 0,86 · 2,37 = 142 368 W. E. Der Inhalt des Generators sei 34,200 cbm, die stündliche Erwärmung von außen beträgt 714 W. E., so daß die wirkliche, nutzbare Kälteleistung 142 368 — 714 = 141 654 W. E. beträgt. Der hierzu erforderliche Kraftbedarf der Kältemaschine beträgt 46,1 $PS_e$, der Dampfverbrauch für 1 $PS_i$ ist = 7,51 kg, der Kohlenverbrauch 34,62 für $PS_i$ -Stde., folglich die Kälteleistung für 1 $PS_e = \frac{142\,368}{34{,}62} = 3088$ W. E. oder für 1 kg Kohle $= \frac{142\,368}{34{,}62} = 4100$ W. E.

Für überschlägliche Berechnungen sind etwa folgende Werte anzunehmen:

| | Ammoniak ° C. | Schwefl. Säure ° C. | Kohlensäure ° C. |
|---|---|---|---|
| Bei der Temperatur vor dem Regulierventil . | 20 | 20 | 20 |
| Gesamte indizierte Leistung im Kompressor $PS_i$ | 21 | 21,5 | 27,6 |
| Effekt. Leistung der Maschine $PS_e$ . . . . | 36,7 | 37,2 | 43,7 |
| Nutzbare Kälteleistung, effektiv in W. E. . . | 79 766 | 79 776 | 79 776 |
| Kälteleistung für eine effektive $PS_e$ in W. E. . | 2174 | 2144 | 1825 |
| Kälteleistung für eine effektive $PS_e$ der Kompressorarbeit in W. E. . . . . . . | 3798 | 3710 | 2944 |

Ferner kann man für Ammoniakkältemaschinen folgende mittleren Werte annehmen: als mittlere Temperatur im Kondensator 25—35° C., Kompressionsdruck 10—12 Atm., mittlere Verdampfertemperatur — 14°, Verdampferdruck 3,0 kg/qcm, und für 1 kg Eis kann daher im Mittel eine Kälteleistung der Maschine von 100—120 W. E. gerechnet werden.

## § 4. Die flüssigen Gase und ihre Herstellung.

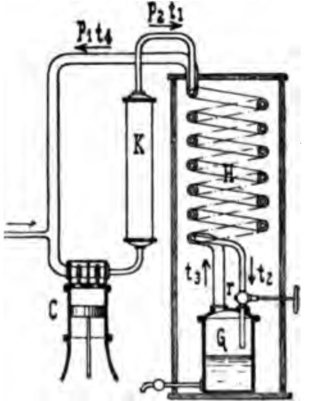
Während man bis vor nicht zu langer Zeit eine Anzahl von Gasen als permanente Gase bezeichnete, d. h. als solche, welche in der Natur nur in gasförmigem Zustande vorhanden seien, wie z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Stick-

stoff, ist es gegenwärtig gelungen, alle Gase (mit Ausnahme des Heliums) im flüssigen und teilweise auch im festen Zustande herzustellen und ihre Siedepunkte und kritischen Temperaturen zu bestimmen. Insbesondere waren es CAILLETET in Paris und RAOUL PICTET in Genf, welche zuerst die Verflüssigungen einer Reihe wichtiger Gase ausführten. Von besonderer Bedeutung war die zuerst von LINDE ausgeführte Verflüssigung der Luft, zunächst versuchsmäßig und später im großen Maßstabe bei einer Temperatur von $-140^0$ und einem Drucke von 30 Atm.

Die folgende Tabelle gibt für die verschiedenen Gase die kritischen Drücke und Temperaturen sowie den Siedepunkt bei atmosphärischer Spannung und den Erstarrungspunkt an.

| Stoff | Kritischer Druck Atm. | Kritische Temperatur °C. | Siedepunkt bei atmosphärischer Spannung °C. | Erstarrungspunkt °C. |
|---|---|---|---|---|
| 1. Wasserdampf . . . . | 200 | + 365 | + 100 | + 0° |
| 2. Ammoniak . . . . . | 115 | − 130 | − 33 | − 77° |
| 3. Kohlensäure . . . . . | 75 | − 31 | − 80 | − 56° bei 5 Atm. |
| 4. Sauerstoff . . . . . . | 51 | − 119 | − 182 | |
| 5. Atmosphärische Luft . . | 39 | − 140 | − 191 | |
| 6. Stickstoff . . . . . . | 35 | − 146 | − 194 | − 214° |
| 7. Wasserstoff . . . . . | 20 | − 234 | − 243 | |

Das Prinzip der wichtigsten Gas- und Luftverflüssigungsapparate ist im wesentlichen dasselbe, wie dasjenige der Maschinen zur Kälteerzeugung, indem durch eine möglichst hoch getriebene Kompression und möglichst tiefe Abkühlung schließlich die Verflüssigung der Gase bewirkt wird. Der Unterschied der verschiedenen Systeme liegt lediglich in der mehr oder weniger vollkommenen Wärmezufuhr, in der Anwendung des Gegenstromprinzips und in der Ausführung der Kompression.



Figur 338.

In Figur 338 ist der LINDEsche Luftverflüssigungsapparat schematisch dargestellt. Bei demselben sind zwei Kompressoren angewandt, die Luft wird also zweistufig zunächst auf ca. 16 und hierauf auf ca. 190 Atm. komprimiert, so daß das Kompressionsverhältnis im zweiten Kompressor etwa ein zwölffaches ist. Das linke Rohr führt die Luft mit einem Drucke $p_1$ von ca. 16 Atm. vom ersten Kompressor in die Leitung, welche zum Saugventil des zweiten Kompressors $C$ führt. Hier wird die Luft auf ca. 190 Atm. komprimiert und tritt zunächst durch einen Röhrenschlangenvorkühler $K$, aus welchem sie mit der Temperatur $t_1$ = rund $20^0$ C. in den Gegenstromkühlapparat $H$ eingeführt wird. In dem letzteren befinden sich Doppelschlangen, deren innere die hochkomprimierte Luft enthält, während die dieselbe umgebende Schlange stark abgekühlte Luft nach dem Saugraume des zweiten Kompressors zurückführt. Am Ende der inneren Rohrschlange befindet sich ein von außen durch ein Handrad einstellbares Regulierventil. aus welchem die hochkomprimierte und beim Durchgang durch den Gegenstromkühler $H$ am unteren Ende bereits verflüssigte Luft ausfließt. Durch die hierbei erfolgende Expansion im Raume $G$ des Luftsammlers am unteren Ende der Spiralen findet eine weitere starke Temperaturerniedrigung statt. Die bei der Expansion von

190 auf etwa 16 Atm. verdampfte Luft wird durch die, die innere Spirale umgebende äußere Spirale, wie bereits bemerkt, abgesaugt und wiederum in den Kompressor *C* zurückgeführt. Im Zuleitungsrohr zum Kompressor *C* herrscht am oberen Ende des Gegenstromkühlapparates eine Temperatur $t_4$, welche nahezu gleich der Temperatur der vorkomprimierten Luft beim Eintritt in die innere Spirale ist. Da jedoch stets kältere Luft abgesaugt wird, so wird auch die mittlere Kompressionsendtemperatur stets sinken, bis allmählich ein Beharrungszustand eingetreten ist. Da die Abkühlung bei 1 Atm. Spannungsabnahme bei der Expansion rund 0,25° C., also bei $190 - 16 = 174$ Atm. $\frac{174}{4}$ oder rund 43,5° bei jedem Kolbenhub beträgt, so wird nach etwa vier Kolbenhuben bereits eine Temperatur von —160° C. erreicht werden, welche für die dauernde Verflüssigung oder Kondensation der Luft ausreichend ist, da dieselbe ja theoretisch schon bei 39 Atm. und —140° C. erfolgen soll. Das Wesentliche des Lindeschen Apparates besteht also darin, daß ein Teil der verflüssigten Luft expandiert, hierbei noch weiter abgekühlt wird, mit dieser Temperatur durch den Gegenstromkühlapparat hindurchgesaugt wird und somit die frischankommende, hoch komprimierte wärmere Luft allmählich auf die Endtemperatur abkühlt. Durch das linke Rohr wird vom ersten Kompressor so viel Luft zugeführt, als dauernd verflüssigt werden soll, während die durch das äußere Rohr zurückgesaugte Luftmenge stets wieder in den Kreislauf zu dem genannten Zweck zurückgeführt wird. Die am Boden des Gefäßes *G* sich sammelnde, flüssige Luft kann durch den Überdruck in demselben beim Öffnen eines Ablaßhahnes abgelassen werden. Bei neueren größeren Anlagen der Luftverflüssigungsmaschinen nach dem Lindeschen Systeme werden je nach der Leistung zwei bis drei Kompressoren für ein System angewandt. Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in München baut Maschinen zur Herstellung der flüssigen Luft für Apparate zwischen 0,75 und 100 l in der Stunde. Der Kraftbedarf ist ein verhältnismäßig sehr großer, man rechnet je nach der Größe der Maschine für 1 l flüssiger Luft etwa 2—3 PS. Bei einer Produktion von 100 cbm eines Gasgemisches aus gleichen Teilen Sauerstoff und Stickstoff soll eine Leistung von 1 cbm für 1 PS.-Stunde erreicht worden sein.

Da die flüssige Luft in offenen Gefäßen, den sogenannten Dewarschen Flaschen, aufbewahrt wird, so wird fortgesetzt eine Verdampfung vor sich gehen und zwar entweicht stets mehr Stickstoff als Sauerstoff, so daß die Luft allmählich sauerstoffreicher wird, wobei sie sich unter atmosphärischen Druck auf —191° C. abkühlt.

Wird durch Absaugen des verdampfenden Stickstoff-Sauerstoff-Gemisches aus einem mit flüssiger Luft gefüllten Gefäß der Druck erniedrigt, so findet eine derartig lebhafte Verdampfung und Temperaturerniedrigung statt, daß der noch in der Flüssigkeit enthaltene Stickstoff in fester Form abgeschieden wird.

Das Luftverflüssigungsverfahren und die nachher erfolgende Verdampfung der verflüssigten Luft im Vakuum oder unter atmosphärischem Drucke gibt Mittel an die Hand, den Stickstoff der Luft von dem Sauerstoff zu trennen und hierdurch einerseits möglichst sauerstoffreie Stickstoffe und auch nahezu stickstofffreie Sauerstoffe zu gewinnen. Das aus der flüssigen Luft erhaltene Gasgemisch, welches bereits einen Sauerstoffgehalt von 50—60 % hat, wird kurzweg technischer Sauerstoff genannt. Derselbe gibt mit Wasserstoff, Wassergas und Leuchtgas gemischt, eine außerordentlich heiße Flamme, deren Temperatur bis zu 2000° steigen kann und daher zu zahlreichen metallurgischen und sonstigen technischen Zwecken Verwendung findet.

Die Verwendung sowohl der flüssigen Luft, als auch der übrigen

verflüssigten Gase in der Technik ist bereits eine derartig vielseitige, daß es erübrigt, hierauf näher einzugehen.[1]

Bei der immer ausgedehnter werdenden Anwendung dieser Gase in der Technik und im gewerblichen Betriebe ganz allgemein einerseits, der großen Explosionsgefahr andererseits, sind Vorkehrungen zur Vermeidung von Explosionen in ausgedehntem Mase getroffen worden.

Über die gesetzlichen Vorschriften und die von der chemischen Berufsgenossenschaft erlassenen Unfallverhütungsvorschriften für die Verwendung dieser Gase ist folgendes zu bemerken.

Die wichtigsten hierher gehörigen Vorschriften sind enthalten in den „Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie Berlin, Carl Heymanns Verlag 1904", p. 151 und folgende, wo unter Nr. 10 Vorschriften für den Betrieb von Apparaten und Gefäßen unter Druck, welche den Bestimmungen für Dampffässer nicht unterliegen, angeführt sind. Der Inhalt derselben ist im folgenden (p. 376) wiedergegeben. In allerneuester Zeit hat der preußische Handelsminister dem Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands den Entwurf einer Polizeiverordnung, betr. den Verkehr mit verdichteten und verflüssigten Gasen zur Begutachtung zugehen lassen, zu welchem gleichfalls ein vorläufiger Entwurf von Unfallverhütungsvorschriften für die Fabrikation und Verwendung von komprimierten Gasen vom genannten Verein aufgestellt worden ist. Beide Entwürfe finden sich in der Zeitschrift „Die chemische Industrie" Nr. 24, vom 15. Dezember 1904, p. 689 und 693. Es steht zu hoffen und zu erwarten, daß beide Entwürfe baldigst zur Ausführung kommen werden. Erwähnenswert sei aus dem ersteren derselben die Zusammenstellung der Probedrücke, welche betragen sollen für:

| | | |
|---|---|---|
| flüssige Kohlensäure | 190 | Atm. Überdruck |
| „ schweflige Säure | 12 | „ „ |
| flüssiges Ammoniak | 30 | „ „ |
| „ Chlor | 22 | „ „ |
| „ Chlorkohlenoxyd | 30 | „ „ |
| „ Nitroxydul | 180 | „ „ |

Verdichteter Sauerstoff, verdichteter Wasserstoff und verdichtetes Leuchtgas dürfen mit einem Druck von höchstens 200 Atm. in den Verkehr gebracht werden. Die weiteren, außerordentlich interessanten und wichtigen Bestimmungen finden sich an der genannten Stelle und sei bei der Wichtigkeit dieser Vorschriften für die chemische Industrie deren Studium dringend empfohlen.

Über die Frage der Bekämpfung der Explosionsgefahr beim Transport verdichteter Gase in Stahlflaschen und anderen Gefäßen, sowie über die Ursachen einiger im Laufe der letzten sieben Jahre bekannt gewordener Explosionen von Flaschen gibt eine interessante Abhandlung von A. Lange, Niederschönweide eingehende Belehrung, auf welche hier verwiesen werden mag.[2]

Über die Ursachen einer höchst bedauerlichen, mit schweren Unfällen verbundenen Explosion einer Wasserstoffflasche in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron II zu Bitterfeld wird Näheres in der Zeitschrift für Dampfkessel und Dampfmaschinenbetrieb 1902, p. 325, berichtet, welche Angaben bei der großen Wichtigkeit der Frage hier wiedergegeben zu werden verdienen:

---

[1] Näheres siehe: „Die Industrie der verdichteten und verflüssigen Gase." Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften, Herstellung und gewerblichen Verwendung der gasförmigen Körper, welche in verdichteter Form Handelsartikel geworden sind, von Dr. E. Luhmann, Wien und Leipzig, Hartlebens Verlag. 1904, sowie Handb. d. angew. physik. Chemie: C. u. F. Linde, Theorie und Praxis der Gasverflüssigung, Eigenschaften und Anwendung ihrer Produkte. — [2] Zeitschrift für angewandte Chemie. 1902. Heft 51. A. Lange, Niederschönweide. Zur Bekämpfung der Explosionsgefahr beim Transport verdichteter Gase.

## Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie.

### Inhalt.



#### Anhang.



---

„Die Explosion erfolgte am 9. April um etwa $10^1/_2$ Uhr vormittags im Kompressionsraum der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron II zu Bitterfeld. Ich traf am darauffolgenden Morgen an der Unfallstelle ein und wurden mir von seiten der dortigen Betriebsleitung die Bruchstücke der Flasche zur Untersuchung vorgelegt. Die Flasche hatte einen Inhalt von 11 l und war innerhalb der letzten drei Jahre, wie aus dem Prüfungsstempel hervorging, auf 250 Atm. amtlich geprüft. Die Bruchflächen waren an allen Seiten durchaus gesund und von gleichmäßiger Dicke. Die Wandstärke betrug 5—5,4 mm. Nach Aussage der Betriebsleitung und der im Kompressionsraum beschäftigten Leute war der Kompressor am Tage der Explosion bereits einige Stunden in Betrieb gewesen hatte anstandslos gearbeitet. Nach Maßgabe der Wandstärken der Bruch-n der Flasche konnte diese durch den Kompressordruck, welcher maximal m. hinter dem Hochdruckzylinder beträgt, nicht geplatzt sein. Es mußte in anderer Umstand zur Explosion geführt haben. Die hierüber an- Untersuchung ergab, daß die Flasche von einem Kunden der chemischen

Fabrik, welcher wiederholt schon Wasserstoff in eigenen Flaschen erhalten hatte, mit anderen leeren Flaschen zum Füllen eingesandt war. Da die einsendende Firma auch komprimierten Sauerstoff herstellt, so lag die Möglichkeit nahe, daß die explodierte Flasche mit Sauerstoff gefüllt gewesen war, welche Vermutung auch die Besitzer der Flasche bestätigen mußten. Wie die mit Sauerstoff gefüllte Flasche zusammen mit leeren Wasserstoffflaschen an die chemische Fabrik gelangen konnte, ist bis jetzt noch nicht endgültig klargestellt. Jedenfalls aber behaupten die Expedition sowohl, als auch die im Kompressionsraum beschäftigten Arbeiter, daß die Flasche nicht als Sauerstoffflasche kenntlich gewesen wäre. Dieselbe wurde daher von den Arbeitern genau wie eine leere Wasserstoffflasche behandelt und an die Fülleitung des Kompressors angeschraubt. Da zuerst, wie das Manometer an der Fülleitung anzeigte, kein Wasserstoff in die angeschlossene Flasche hineinging, glaubte der mit dem Füllen betraute Arbeiter, daß das Flaschenventil verstopft sei, wie dies schon wiederholt beim Füllen von Flaschen vorgekommen war. Er entfernte deshalb die Flasche wieder von der Fülleitung und öffnete das Flaschenventil, um eventuelle Verschmutzung durch Ausblasen zu beseitigen. Da zu füllende Flaschen wiederholt mit einigen Atmosphären Druck zurückgegangen waren, maß der Füller dem Umstand, daß das in der Flasche enthaltene Gas nach Öffnen des Flaschenventils mit Druck abblies, keine Bedeutung bei. Er schloß hiernach die Flasche wieder an die Fülleitung an und jetzt war dem Wasserstoff Gelegenheit gegeben, da der Flaschendruck geringer war als der der Fülleitung, in die gefüllte Sauerstoffflasche einzudringen. Es bildete sich ein Knallgasgemisch, welches jedenfalls durch Ölteilchen aus der Fülleitung zur Entzündung und Explosion gebracht wurde. Die Explosion mußte, dem Zustande des Kompressionsraumes nach zu urteilen, von enormer Heftigkeit gewesen sein. Der zuerst Getötete wurde buchstäblich zerrissen und fortgeschleudert, zwei andere Arbeiter erhielten durch Flaschenbruchstücke schwere innere Verletzungen und starben an demselben, bezw. dem darauffolgenden Tage.

Der Meinung der zur Aufnahme des Tatbestandes erschienenen Behörden, daß kein Verschulden von seiten der chemischen Fabrik vorliegt, kann ich mich nach bester Überzeugung nur anschließen. Dieses Unglück wird jedenfalls zur Folge haben, daß nunmehr gesetzliche Vorschriften[1] erlassen werden, welche ein unfreiwilliges Verwechseln von Flaschen für komprimierte und verflüssigte Gase, deren Inhalte explosive Gemische geben, unmöglich machen.

ERNST WISS, Ingenieur, Griesheim a. M.“

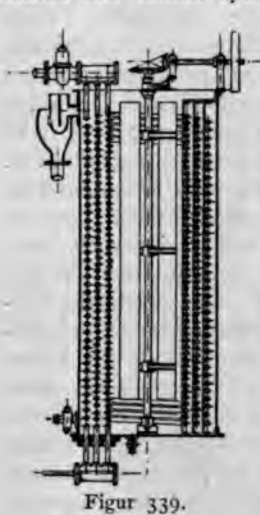
## § 5. Die Kondensatoren.

Man bezeichnet ganz allgemein alle jene Vorrichtungen als Kondensatoren, welche zum Niederschlagen oder zur Kondensation von Dämpfen dienen. Die Einrichtungen derselben bei den Kältemaschinen, den Luft- und Gasverflüssigungsmaschinen ist im wesentlichen die gleiche wie bei den Dampfmaschinen, indessen werden hier nur Oberflächenkondensatoren angewandt. Dieselben bestehen fast ausnahmslos aus schmiedeeisernen Röhren von etwa 30 mm lichter Weite und etwa 4 mm Wandstärke, welche in Längen bis zu 140 m zusammengeschweißt und hierauf entweder spiralförmig oder geradlinig hin- und hergebogen werden. Man vereinigt so viele derartige Rohre durch

[1] Obigem Vorschlage der genauen Markierung derjenigen Gefäße, welche zur Aufnahme komprimierter Gase dienen, kann man nur beistimmen; derartige Verwechslungen werden vielleicht schon oft Unzuträglichkeiten hervorgerufen haben, deren Ursache man sich nicht erklären konnte.

Sammelstücke auf beiden Seiten, als für die Übertragung der Wärme erforderlich sind.

Im wesentlichen unterscheidet man bei denselben zwei Systeme und zwar erstens sogenannte **Tauchkondensatoren**, bei welchen die Rohrspiralen in einem fast immer zylindrischen Gefäß angeordnet sind, welches das Kühlwasser von unten nach oben durchfließt. Zur besseren Ausnutzung der Kühlwirkung des Wassers sind diese Kondensatoren fast immer mit einem Rührwerk versehen. Den Schnitt eines solchen Kondensators gibt Figur 339, in welchem sowohl die Rohrspiralen, der Wasserablauf, die Sammelbehälter und das Rührwerk deutlich erkenntlich sind. Bei dem zweiten Systeme, den sogenannten **Berieselungskondensatoren**, fließt das Kühlwasser über die freistehenden Rohrspiralen von oben nach unten. Das Kühlwasser wird am unteren Ende gesammelt und durch eine Zirkulationspumpe stets wieder nach oben gefördert. Bei diesen Kondensatoren wird gleichzeitig die Flüssigkeitswärme des Wassers, sowie die Verdampfungswärme nutzbar gemacht, da ein Teil des Wassers an der Oberfläche beim Niederrieseln verdunstet.



Figur 339.

Die Aufstellung dieser Kondensatoren erfolgt am besten so, daß sie der freien Bewegung der Atmosphäre ausgesetzt sind, jedoch unter Abhaltung der Sonnenstrahlen im Sommer.

Für die **Kondensation im Vakuum**, welche besonders zur Kondensation des Abdampfes von Dampfmaschinen, sowie der Abdämpfe von Vakuumverdampfapparaten aller Art, der Brüden und Schwaden, von Vakuumkochapparaten, so z. B. der Zuckerindustrie Anwendung finden, dienen entweder stehende oder liegende, meist nach dem Gegenstromprinzip gebaute sogenannte **Misch- oder Einspritzkondensatoren**, bei welchen das Kühlwasser in direkte Berührung, also zur Mischung mit den zu kondensierenden Dämpfen kommt.

Eine Ausführung dieser Art der **Braunschweigischen Maschinenbauanstalt** in Braunschweig ist in Figur 340 abgebildet. Die Figur stellt einen **Gegenstromkondensator mit Wasserabschneider** für trockene Kondensation dar, bei welchem der Dampf am unteren Ende eines zylindrischen Kessels einströmt, während das Kühlwasser nahe dem oberen Ende eintritt und über eine Reihe von, mit Winkelringen versehenen, in verschiedenen Höhen angebrachten Überläufen niederfällt. Am oberen Ende des Kondensators wird die Luft und etwa noch nicht kondensierter Dampf abgesogen und etwa noch mitgerissenes Wasser in einen Wasserabschneider abgetrennt.

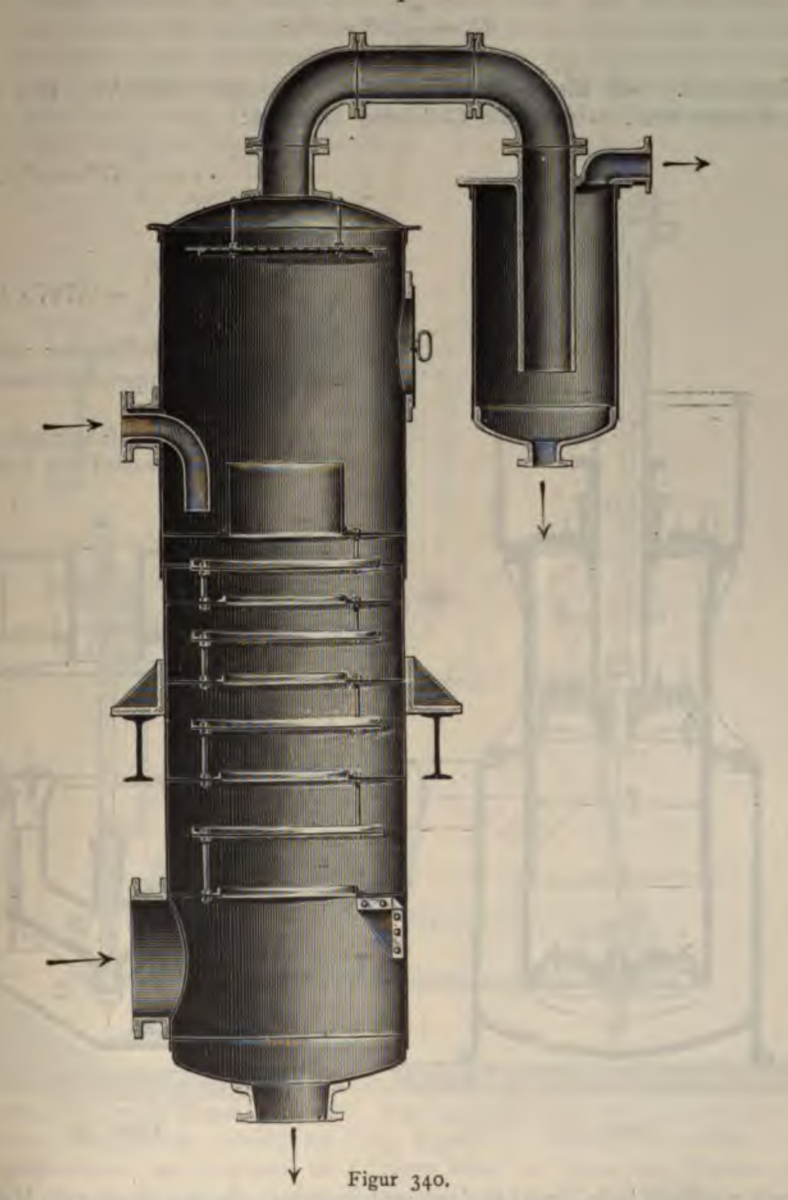
Bei dem vorerwähnten Kondensator findet eine besondere Absaugung der Luft, bezw. der Dämpfe, welche mit der Luft noch gemischt sind und des Kühlwassers, bezw. Kondensationswassers durch zwei getrennte Pumpen statt. Bei den meisten **Dampfmaschinenkondensatoren** ist jedoch nur eine einzige Pumpe vorhanden, durch welche sowohl die Luft, als auch das Kondensationswasser und die Kondensationsprodukte abgeführt werden. Diese Luftpumpen werden in verschiedenartigsten Ausführungen, sowohl liegend als auch stehend gebaut. Die Ausführung einer stehenden Luftpumpe mit sogenannten Differentialkolben ist aus Figur 341 [1] zu ersehen. Bei derselben wird sowohl während des Aufganges als auch des Niederganges der Pumpe bei nur einem Saug- und Druckventil Wasser und Luft gefördert. Bezeichnet in dieser Figur *D* den lichten

---

[1] Luftpumpe von A. & H. OECHELHÄUSER in Siegen.

Durchmesser des Pumpenzylinders, $d$ den Plungerdurchmesser, $s$ den Hub des Kolbens, so wird beim Aufgang des Kolbens die Luft- bezw. Wassermenge

$$Q_1 = \frac{D^2 \pi}{4} \cdot s$$



Figur 340.

angesaugt. Beim Niedergang tritt dieselbe Menge über den Kolben. Da jedoch der Inhalt des über dem Kolben befindlichen Raumes nur

$$V = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2) \cdot s$$

ist, so wird ein Teil, $Q_2$, der angesaugten Luft- und Wassermenge $Q_1$, durch die Druckventile entweichen müssen, und zwar die Menge

$$Q_2 = \frac{d^2 \pi}{4} \cdot s,$$

während beim Wiederaufgang der Rest

$$Q_3 = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2) \cdot s$$

gehoben wird. Soll die geförderte Flüssigkeitsmenge beim Auf- und Niedergang dieselbe sein, so muß die Gleichung bestehen:

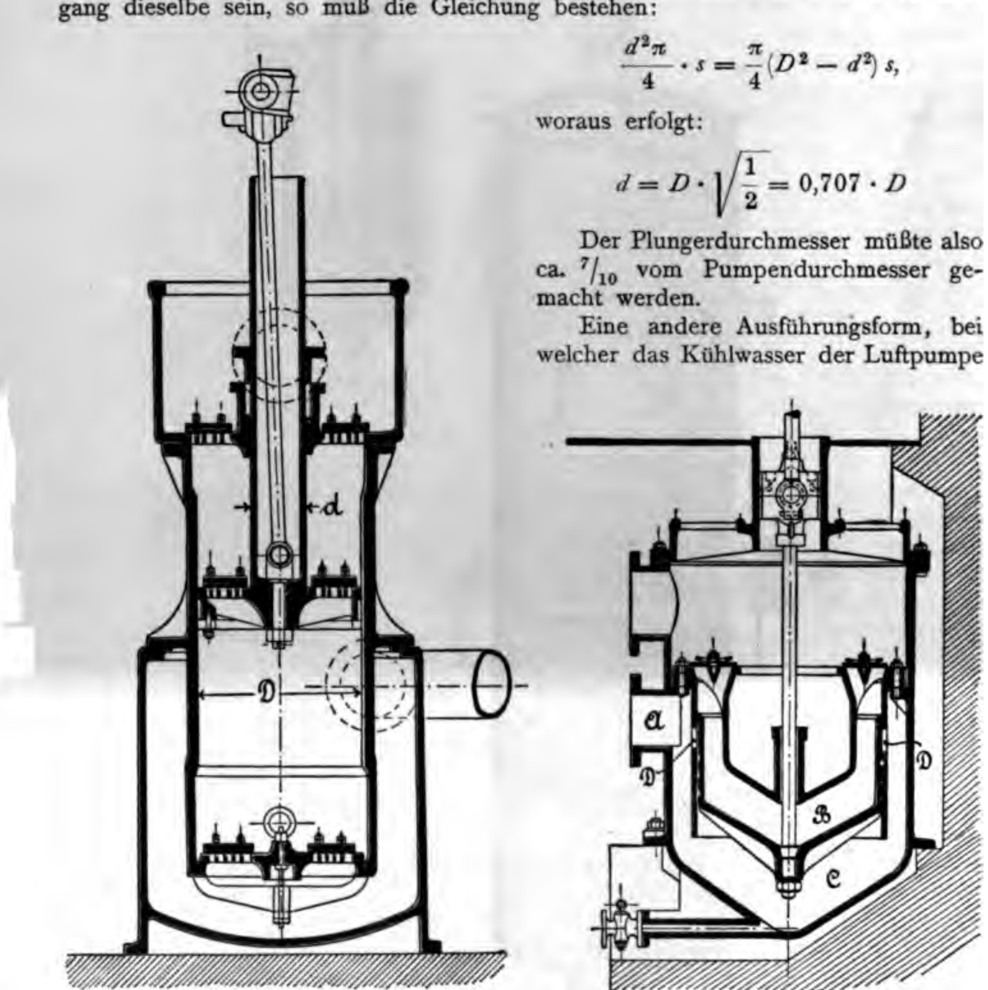
$$\frac{d^2 \pi}{4} \cdot s = \frac{\pi}{4}(D^2 - d^2)\, s,$$

woraus erfolgt:

$$d = D \cdot \sqrt{\frac{1}{2}} = 0{,}707 \cdot D$$

Der Plungerdurchmesser müßte also ca. $^7/_{10}$ vom Pumpendurchmesser gemacht werden.

Eine andere Ausführungsform, bei welcher das Kühlwasser der Luftpumpe

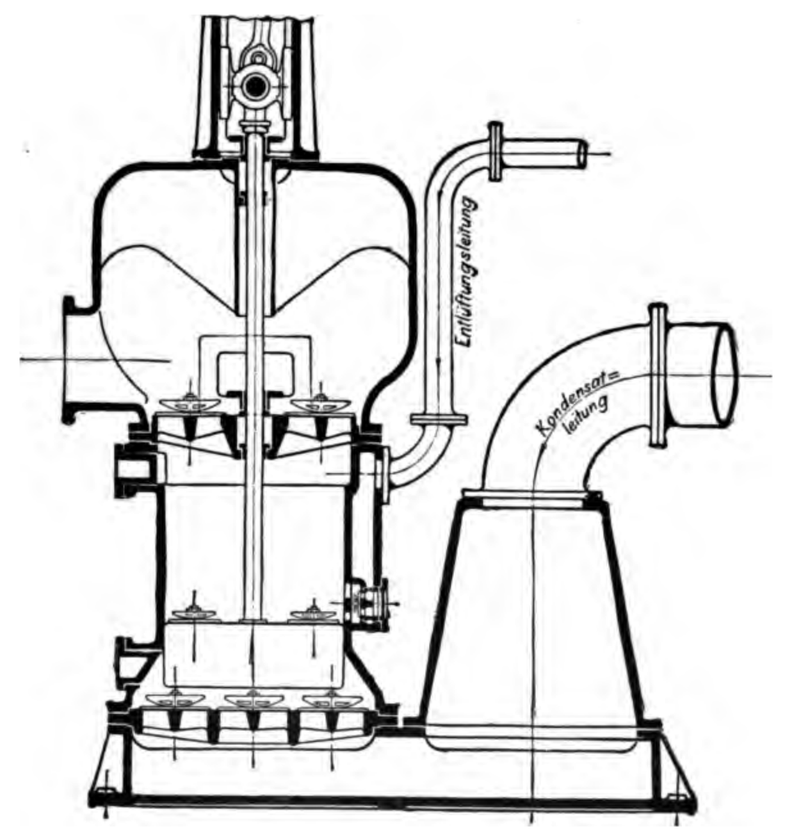



Figur 341. Figur 342.

selbsttätig zufließt, ist in Figur 342 dargestellt und zeigt eine Ausführung der Maschinenfabrik G. Kuhn in Stuttgart, welche gleichfalls viel verbreitet ist. Das Wasser-, Luft- und Dampfgemisch tritt bei $A$ in den doppelwandigen Zylinder $C$, in dessen Innerem der hohle Kolben $B$ sich auf- und niederbewegt. Eine ringförmige Öffnung $D$ dient zum Eintritt der Luft und des Wassers, sobald der obere Rand des Kolbens den Ringkanal geöffnet hat. Das über dem Wasserspiegel befindliche Luft- und Dampfgemisch tritt zuerst über den Kolben. Durch den Nieder-ng des letzteren wird das unterhalb desselben befindliche Wasser aus dem

Zylinder *C* verdrängt und in den Hohlraum des Kolbens gedrückt. Wenn auch beim Aufgang des Kolbens ein Teil des Wassers durch den Ringkanal *D* wieder abfließt, so ist doch der Fortfall der Saugventile und die hierdurch bewirkte einfachere und billigere Herstellung ein nicht zu unterschätzender Vorteil gegenüber anderen Konstruktionen mit einem oder mehreren Saug- und Druckventilen.

Häufig findet sich auch die Einrichtung, daß infolge eigenartiger Anordnung der Kondensator- bezw. Luftpumpenräume die Luft an eine andere Stelle besonders oder getrennt vom Wasser abgesaugt oder gefördert wird. Eine Ausführung dieser Art zeigt Figur 343 der Siegener Maschinenbau-Aktiengesellschaft vormals OECHELHÄUSER.

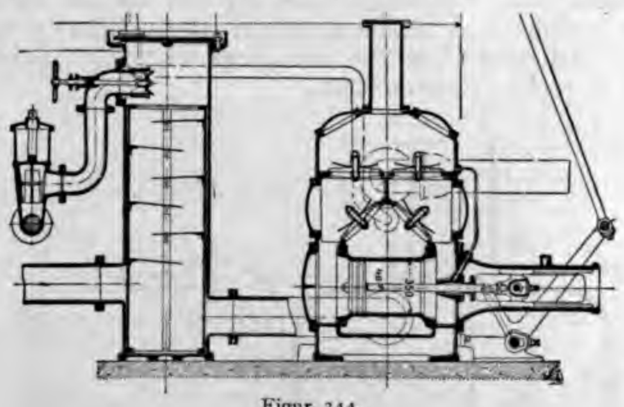



Figur 343.

Bei dieser Pumpe[1]) ist das Absaugen der Luft sowohl örtlich wie zeitlich vom Absaugen des Wassers getrennt. Das letztere wird der Pumpe durch ein nach unten kegelförmig erweitertes Rohr zugeführt, welches im tiefsten Punkte des Kondensators angeschlossen ist. Dieses Rohr ist ganz mit Wasser gefüllt und dient der hydrostatische Druck desselben mit dazu, die Ventilwasserstände und die eigene Massenträgheit der Wassersäule überwinden zu helfen. Um das Luft- und Dampfgemisch abzusaugen, ist eine besondere Entlüftungsleitung angeschlossen, welche aus dem Kondensator an der kältesten Stelle desselben austritt und im Zylinder der Luftpumpe, durch ein Ventil gegen diesen abgeschlossen, mündet. Die Öffnungen dieses Ventils sind derartig in die Bahn

[1] Z. d. Ing. 1901. Nr. 43. p. 1544.

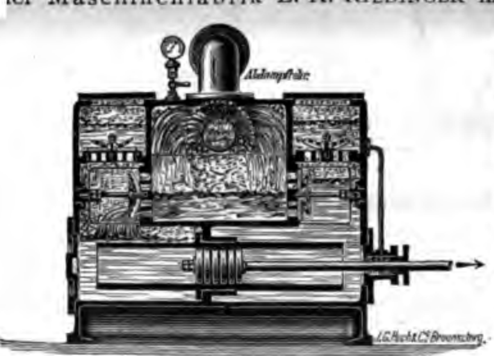
des Kolbens gelegt, daß sie während des ersten Teiles des Kolbenhubes nicht mit dem Sauggrohr in Verbindung stehen und erst frei werden, wenn der Kolben die pro Hub zu fördernde Wassermenge angesaugt hat. Im zweiten Teile des Hubes wird hierauf das Luft- und Dampfgemisch angesaugt, ohne daß es durch das bereits angesaugte Wasser vermöge der höher liegenden Einmündung des Entlüftungsrohres hindurchzutreten brauchte. Hierdurch wird eine Mischung von



Figur 344.

und Wasser vermieden, also auch verhindert, daß Luft in beträchtlicher e vom Wasser gebunden wird, wodurch die Wirksamkeit der Luftpumpe ..gert würde. Diese Ausführung ähnelt den vorbeschriebenen Luftpumpen getrennter Luft- und Wasserabsaugung. Beim Niedergange des Kolbens tritt h die im Kolben befindlichen Klappen zunächst das Luft- und Dampfgemisch hierauf erst das angesaugte Kondensat über den Kolben, und beim folgenden nge desselben durch die im oberen Zylinderdeckel befindlichen Luftklappen ... Abflußleitung.

Eine liegende Luftpumpe mit gleichfalls getrennter Wasser- und Druckabsaugung ler Maschinenfabrik L. A. RIEDINGER in Augsburg zeigt Figur 344. Die Luftpumpe ist eine doppeltwirkende liegende Pumpe mit Gummiklappen, der neben derselben stehende Kondensator ist nach dem Gegenstromprinzip angeordnet, indem die Wasserbewegung der Dampfbewegung entgegengesetzt ist, da das Kühlwasser an der obersten Stelle desselben eingespritzt wird, der Dampf an der untersten Stelle dagegen eintritt. Ersteres fließt über eingebaute Zwischenwände dem Dampf entgegen nach unten. Die getrennte Luft- und Wasserabsaugung wird dadurch bewirkt, daß das Luftdampfgemisch an der obersten Stelle des Kondensators abgesogen und nach der höchsten Stelle des Saugraumes geführt wird, während das Kühlwasser aus dem unteren Raume in den Kondensator direkt in den Saugraum der Pumpe gelangt. Der Antrieb der Luftpumpe erfolgt vom Kurbelzapfen der Maschine aus mittels einer Kuppelstange und eines doppelarmigen Winkelhebels.

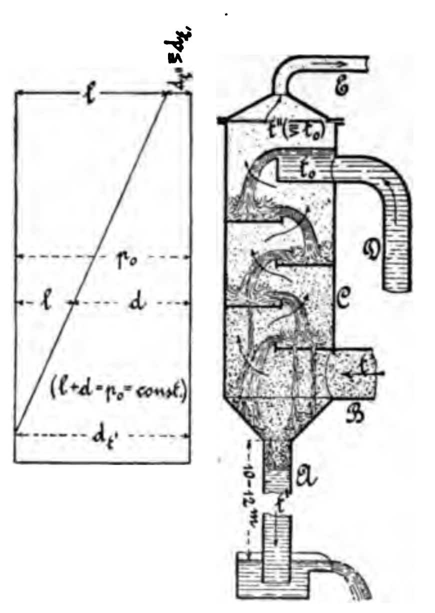


Figur 345.

Den Schnitt durch einen liegenden Einspritzkondensator der Firma KLEIN, SCHANZLIN & BECKER in Frankenthal (Pfalz), welcher an die verlängerte Kolben-

stange der Dampfmaschine direkt angeschlossen wird, zeigt Figur 345. Die Wassereinspritzung findet im mittleren Raume des Kondensators dem an der Decke einströmenden Dampf entgegen durch eine Einspritzbrause statt.

Die beiden Saugventile sind als stehende Gummiklappenventile ausgebildet, so daß durch die oberen Öffnungen derselben die Luft, durch die unteren das Wasser in die Luftpumpe eintritt, wie es auf der linken Seite dargestellt ist. Der eigentliche Pumpenraum ist stets mit Wasser gefüllt und findet die Einströmung nur in dem oberhalb die Pumpenwassersäule umgebenden Raum statt, so daß das Hinausschaffen des Luft- und Wassergemisches durch den Wasserspiegel selbst erfolgt und ein schädlicher Raum der Pumpe so gut wie nicht vorhanden ist. Die Druckventile sind am oberen Ende der beiderseitigen Kammern liegend angeordnet und ebenfalls als Gummiklappenventile ausgeführt. Zwischen dem Druckraum der Luftpumpe und der Stopfbüchse der Pumpenkolbenstange ist durch ein dünnes Rohr eine Verbindung hergestellt, so daß in beiden stets derselbe Druck herrscht und ein Eindringen von Luft von außen in die Luftpumpe durch die Stopfbüchse verhindert wird.



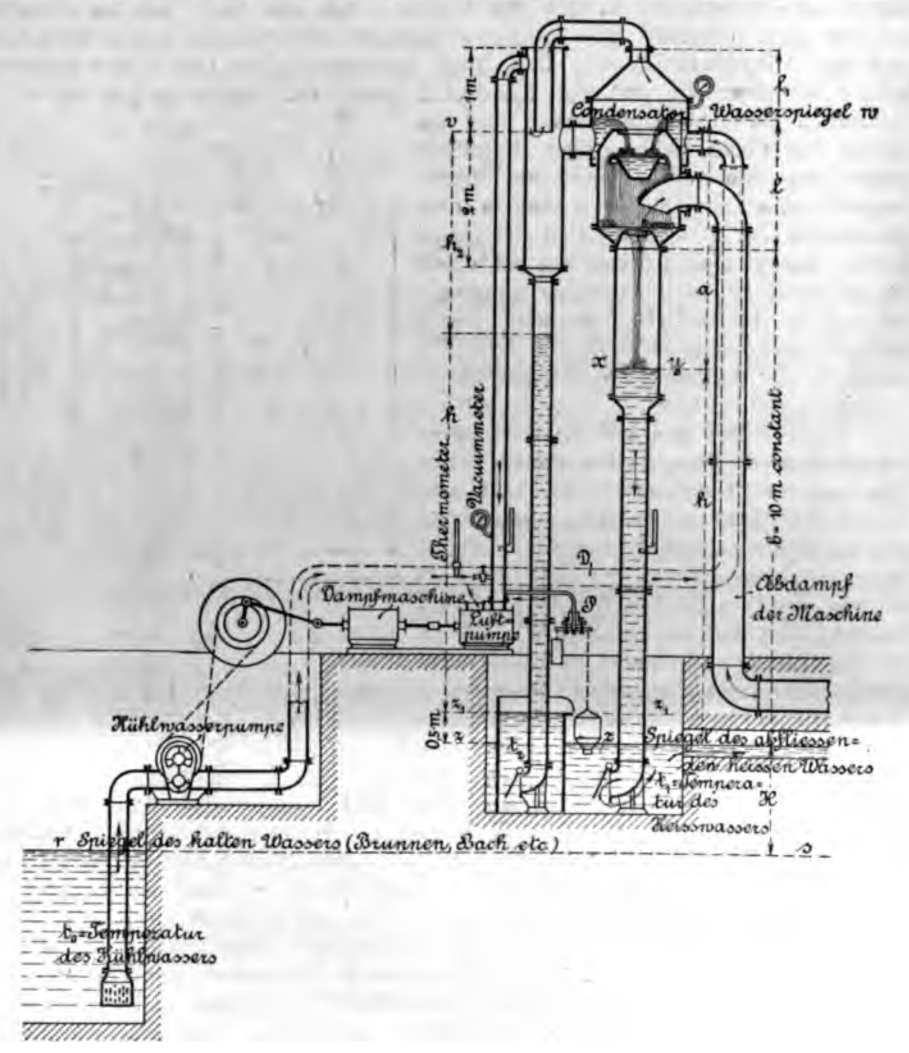
Figur 346.

Während bei den bisherigen Kondensatoren zur Erzeugung des erforderlichen Vakuums eine Luftpumpe erforderlich war, welche das Luft- und Dampfgemisch auf atmosphärischen Druck komprimieren mußte, deren Wirkungsgrad von der Güte der Ausführung, der Sorgfältigkeit der Betriebsüberwachung und anderen Umständen abhängig ist, hat zuerst F. J. Weiss in Basel einen Kondensator ausgeführt, welcher einen selbsttätigen Abfluß des Kühlwassers, eine wesentliche Verkleinerung der Luftpumpe und eine möglichst vollkommene Ausnutzung der Wirkung des Kühlwassers erreichen sollte und auch erreicht hat, den sogenannten Gegenstromkondensator mit natürlichem Vakuum, welcher ebenfalls mit einem Mischkondensator und mit einem Wasserabfallrohr von 10 m Höhe ausgerüstet ist. In Figur 346 ist zunächst die schematische Anordnung des Kondensators und ein Diagramm dargestellt, aus welchem für jede Höhenlage des Kondensators der spezifische Dampf- und Luftdruck $l$ bezw. $d$ abgegriffen werden kann. Am unteren Ende des Kondensators, der Eintrittsstelle des Dampfes bei $B$, ist der spezifische Dampfdruck am größten und die Dichtigkeit am geringsten, während die Dichtigkeit der Luft nach dem oberen Ende hin zunimmt, da sie an der kühlsten Stelle des Kondensators abgesaugt wird und ihre Temperatur dort nahezu gleich derjenigen des zufließenden Kühlwassers ist. Das Kühlwasser tritt oben seitlich in den stehend ausgeführten Kondensator ein und fließt über eine Reihe halbkreisförmiger Querwände dem aufsteigenden Dampf entgegen nach unten. An der höchsten Stelle bei $E$ wird die im Kühlwasser enthaltene Luft, welche mit Wasserdampf vollständig gesättigt ist, zugleich mit etwa noch nicht kondensierten Dampf abgesaugt.

Eine neuere Anordnung des Weissschen Gegenstromkondensators, wie sie von der Firma Gustav Brinkmann & Co. in Witten a. Ruhr gebaut wird, ist in Figur 347 abgebildet. Die Gesamtförderhöhe der Wasserpumpe beträgt $H + b + l$, wovon jedoch die der Saugkraft des Kondensators entsprechende Förderhöhe in

Abzug kommt, welche z. B. bei 61 cm Vakuum 8 m beträgt. Für die Anlage dieser Gegenstromkondensatoren empfiehlt die ausführende Firma folgende Gesichtspunkte.

Bei der Disponierung der Höhen hat man immer vom Warmwasserspiegel $z\,z$ auszugehen oder von der Überfallkante, welche dessen Höhe bestimmt. Den ersteren lege man so tief, als es die lokalen Verhältnisse (Grundwasserstand,




Figur 347.

Hochwasserstand eines benachbarten Flusses usw.) gestatten, ohne daß man Rückstau befürchten muß. Alsdann lege man die Unterkante des Kondensatorkörpers um $b = 10$ m über jenen Unterwasserspiegel $z\,z$. Für die Kühlwasserpumpe soll man nie eine Zentrifugalpumpe, sondern nur Kapselräder- oder Kolbenpumpen nehmen, damit sie imstande sind, ohne Veränderung der Tourenzahl das Wasser, entsprechend den verschiedenen Vakuumgraden, auf verschiedene Förderhöhe, welche

$$= H + 10\text{ m} + 1 - h$$

ist, zu heben.

Die Kühlwasserpumpe kann nie entbehrt werden, auch nicht, wenn der Wasserspiegel *rs* über *zz* läge, *H* also negativ wäre, es sei denn, daß der Kühlwasserspiegel *rs* sogar noch über dem Oberwasserspiegel *vw* im Kondensator läge.

Durch die getroffenen Anordnungen sind folgende wesentliche Vorteile der Weissschen Konstruktion gegenüber anderen, früher besprochenen Systemen verursacht.

1. Die Luft hat eine über $2^1/_2$ mal größere Dichtigkeit als bei den unter sonst gleichen Umständen arbeitenden, nassen Luftpumpen, weshalb das Hubvolumen der Luftpumpe bedeutend kleiner sein kann als bei ersteren.
2. Hierdurch ist, weil eine kleinere Pumpe ausreicht, eine billigere Herstellung, sowie ein geringerer Kraftverbrauch der Anlage bewirkt.
3. Der Kühlwasserverbrauch ist beträchtlich kleiner als bei gewöhnlichen Einspritz- oder Mischkondensatoren, weil die Kühlwirkung des Wassers bedeutend besser durch das Gegenstromprinzip ausgenutzt wird, da dasselbe mit der Temperatur des zuströmenden Dampfes abfließt.
4. Der Raumbedarf und das Gewicht des Kondensators ist beträchtlich kleiner als bei anderen Systemen, wodurch die Aufstellung auch bei geringem, verfügbaren Raume ermöglicht ist.

Weiss hat rechnerisch nachgewiesen,[1] daß bei Anwendung des Gegenstromprinzips nach seinem Verfahren sowohl der Kraftbedarf, als auch die Kühlwassermenge wesentlich geringer ist.

Der große Vorteil bei Anwendung des Gegenstromes erhellt am deutlichsten aus nachstehender Vergleichung:[2]

| | Parallelstrom | Gegenstrom | Ersparnis in °/₀ der ersteren |
|---|---|---|---|
| Kühlwasserbedarf, in der Minute cbm . . . . | 9 | 5,7 | 37 |
| Größe der (reinen) Luftpumpe bezw. nötige Leistung in der Minute cbm . . . . . . . . | 30 | 10,04 | 67 |
| Effektive Betriebskraft PS . . . . . . . . | 56 | 16,7 | 70 |

und bei einem zweiten von Weiss berechneten Beispiel:

| | Parallelstrom | Gegenstrom | Ersparnis in °/₀ der ersteren |
|---|---|---|---|
| Kühlwasserbedarf, in der Minute cbm . . . . | 3,77 | 2,74 | 27 |
| Größe der (reinen) Luftpumpe bezw. nötige Leistung in der Minute cbm . . . . . . . . | 20 | 6,3 | 69 |
| Indizierte Leistung PS. . . . . . . . . . | 18,4 | 3,33 | 82 |

Im letzteren Falle beträgt also die Kraftersparnis 82 °/₀ oder die notwendige Kraftleistung nur ca. $^1/_6$ derjenigen im ersten Falle.

Der große Vorteil dieser Kondensatoren gegenüber den Parallelstromkondensatoren liegt somit auf der Hand.

---

[1] Z. d. Ing. 1888. p. 9 und F. J. Weiss: Die Kondensation, ein Lehrbuch und Handbuch über Kondensation und alle damit zusammenhängenden Fragen, auch einschließlich der Wasserrückkühlung, Berlin, Verlag von Julius Springer, 1901. — [2] Weiss, a. a. O. p. 65 ff.

rechnung der Kühlwassermenge zur Kondensation des allgemein die Gleichung

$$W = \frac{D(c - t_e)}{t_e - t_a}$$

kondensierende Dampfgewicht in kg,
Gesamtwärme von 1 kg dieses Dampfes,
Gewicht des Kühlwassers in kg,
Anfangstemperatur dieses Wassers in Graden C.,
= die Endtemperatur des Ablaufwassers (nach der Kondensation) bezeichnet.

Beispiel: $D = 100$ kg Dampf sollen durch Wasser von $t_a = 10^0$ C. konden- verden, so daß das Ablaufwasser eine Temperatur von $t_e = 40^0$ C. besitzt. Kühlwasser wird gebraucht?

ei 40° hat 1 kg Dampf $c = 618{,}7$ WE., daher:

$$W = \frac{D(c - t_e)}{t_e - t_a} = \frac{100\,(618{,}7 - 40)}{40 - 10} = 1929 \text{ kg.}$$

lso in diesem Falle im ganzen 1929 kg Kühlwasser nötig. Wie it die Kühlwassermenge erstlich von seiner Temperatur, von es Gemisches und der Gesamtwärme des Dampfes ab, welche von der zu erzielenden Luftleere oder dem Vakuum bedingt olgende Tabelle, welche leicht durch graphische Aufzeichnungen ergänzt werden kann, gibt für verschiedene Temperaturen das Kühlwassergewicht $W$ für 1 kg Dampf an.

| $t_a$ | $t_e$ in °C. | | |
|---|---|---|---|
| | 20 | 40 | 60 |
| 5 | 44,3 kg | 16,7 kg | 10,3 kg |
| 10 | 60,5 „ | 19,6 „ | 11,3 „ |
| 15 | 121,5 „ | 23,4 „ | 12,6 „ |
| 20 | — „ | 29,3 „ | 14,1 „ |
| 25 | — „ | 38,5 „ | 16 |

Ausführlicheres über die Berechnung der Kondensationsanlagen findet sich in dem vorgenannten Buche von Weiss über die Kondensation und dem unten genannten Werke von Hausbrandt.[1]

## § 6. Die Luftkühl- oder Rückkühlanlagen.

Um das Kühlwasser der Kondensatoren von der im Kondensator aufgenommenen Wärme wieder zu befreien, d. h. die Dampfwärme an die äußere Luft abzugeben, dienen sogenannte Rückkühlanlagen oder Luftkühlanlagen, welche entweder als Gradierwerke oder als Kaminkühler ausgeführt werden. Einige Ausführungen dieser Art sind in den folgenden Figuren abgebildet, welche von der Firma Klein, Schanzlin & Becker in Frankenthal (Pfalz) ausgeführt sind.

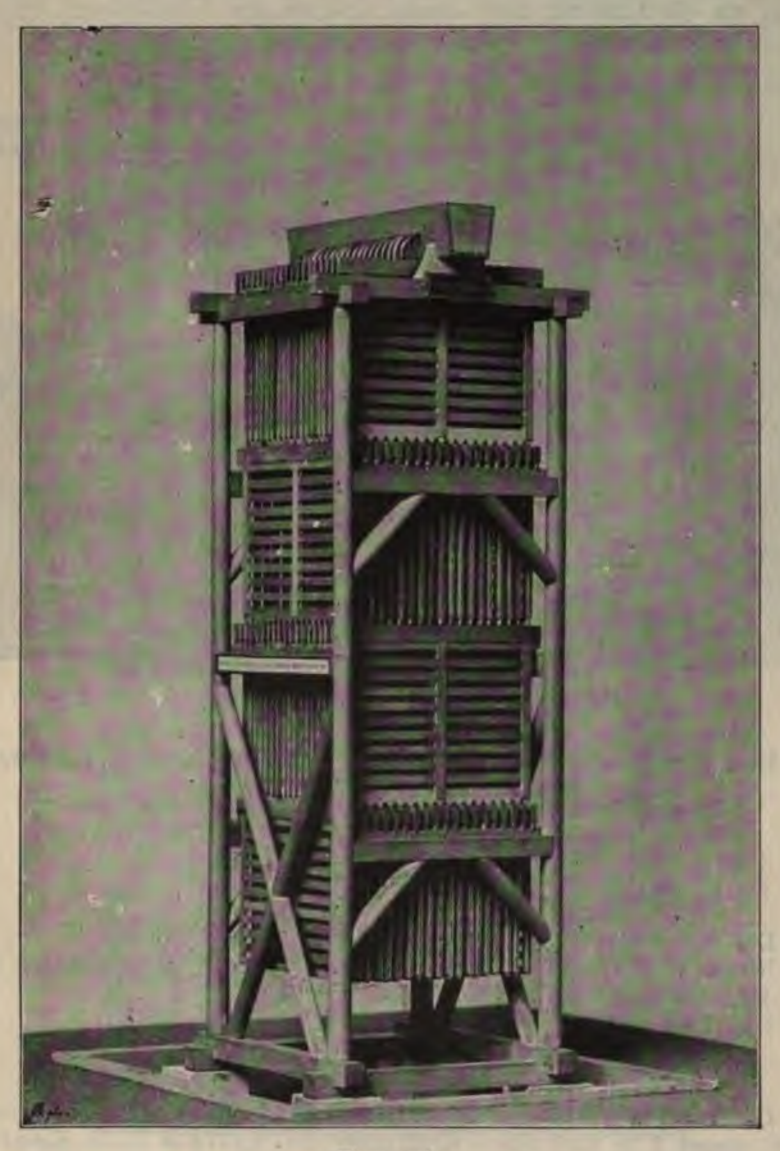
Zunächst zeigt Figur 348 die Aufstellung eines Lattenkühlers, bei welchem das zu kühlende Wasser über zahlreiche Lagen von Holzlatten nach unten tropft.

---

[1] E. Hausbrandt, Oberingenieur der Firma C. Heckmann in Berlin: „Verdampfen, Kondensieren und Kühlen. Erklärungen, Formeln und Tabellen für den praktischen Gebrauch." Berlin, Verlag von Julius Springer, 1899.

Figur 349 zeigt die Verbindung eines solchen Rückkühlers mit dem Kondensator der Dampfmaschine, während Figur 350 die Anordnung eines solchen Rückkühlers auf dem Dache des Maschinenhauses erkennen läßt.

In Figur 351 ist ein sogenannter Hürden- oder Reißigrückkühler



Figur 348.

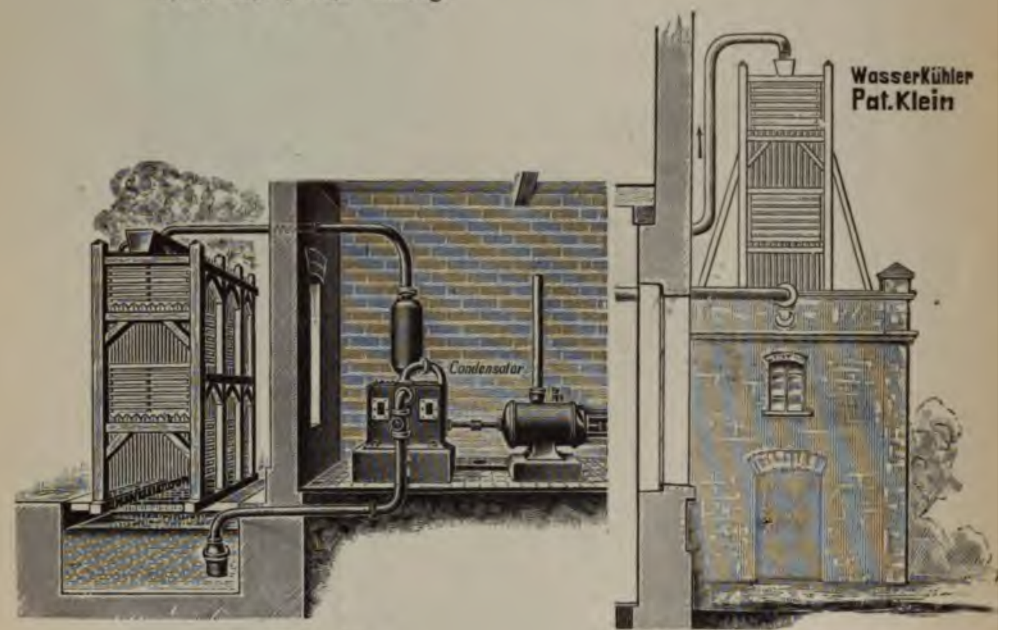
abgebildet, bei welchem das Wasser über eine große Menge kreuzweis geschichteter Reißigbündel niederrieselt.

Zur lebhafteren Kühlung wird häufig außer dem natürlichen Luftzug noch künstlicher Luftzug durch einen Ventilator erzeugt, wie dies aus Figur 352 ohne weiteres verständlich ist.

Über die Berechnung dieser Rückkühlanlagen ist in dem obengenannten Werke von HAUSBRANDT[1]) Näheres zu ersehen.

Demselben sind die nachfolgenden beiden Beispiele entnommen.

1. Durch ein Gradierwerk mit vielen Stufen, mit natürlichem Luftzutritt von 3 · 12 = 36 qm Grundfläche, 4800 mm Höhe, 322,5 qm berieselter Holzfläche wurden stündlich 22800 l Wasser von 50° auf 20° gekühlt, als die Luft mit 2,5° eintrat und an den verschiedenen Stellen mit 8,5°, 14,5°, 20,5° abzog.




Figur 349. Figur 350.

Dem Wasser waren: $C_k = 22800 \cdot (50 - 20) = 684000$ W. E. zu entziehen.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 kg | gesättigte | Luft | von | 2,5 | kann | 0,0046 kg | Wasser | enthalten |
| 1 kg | „ | „ | „ | 8,5 | „ | 0,0069 kg | „ | „ |
| 1 kg | „ | „ | „ | 14,5 | „ | 0,0107 kg | „ | „ |
| 1 kg | „ | „ | „ | 20,5 | „ | 0,0153 kg | „ | „ |

Das Mittel der drei letzten Zahlen ist: 0,01096 kg.

Ist die von dem Gradierwerk abgehende Luft nur 80 % gesättigt, so enthält 1 kg derselben: 0,01096 · 0,8 = 0,008768 kg Wasser.

1 kg Luft nimmt also durch Verdunstung auf:

$$0,008768 - 0,0046 = 0,00416 \text{ kg Dampf} = 2,496 \text{ W. E.}$$

Die Luft erwärmt sich im Durchschnitt von 2,5° auf 12,5°, d. h. um 10°, folglich nimmt 1 kg Luft durch Erwärmung 10 · 0,2375 = 2,375 Kalorien auf.

1 kg Luft nimmt also zusammen auf: 2,496 + 2,375 = 4,871 W. E.

Von der gesamten, dem Wasser zu entziehenden Wärme nimmt folglich die Luft auf:

Durch Verdunstung:

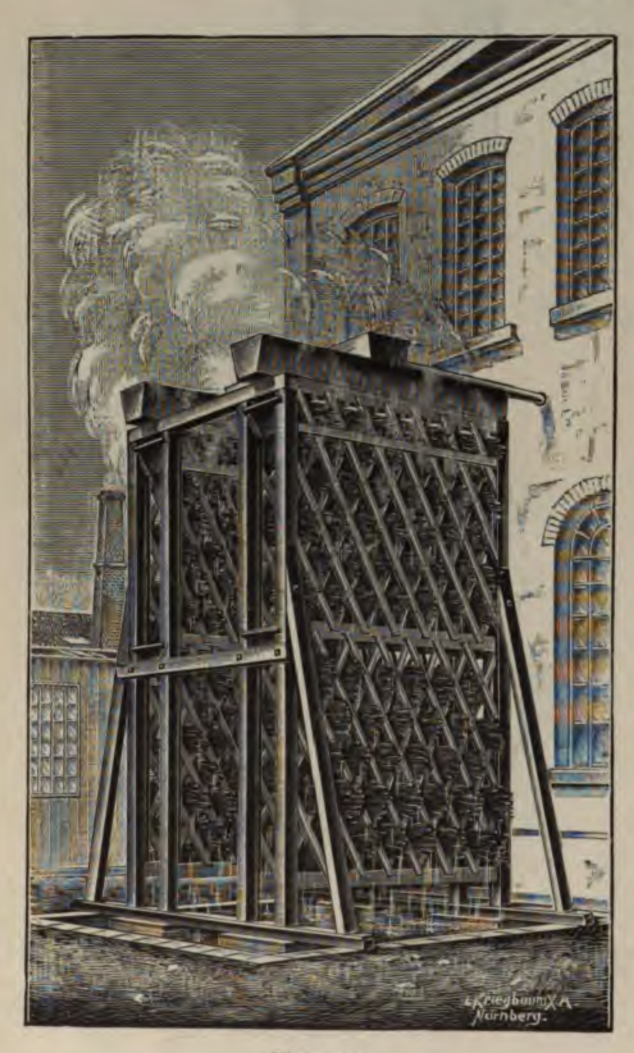
$$\frac{2,496 \cdot 685000}{4,871} = 380438 \text{ W. E.}$$

[1] p. 317 ff.

Durch Erwärmung:

$$\frac{2{,}375 \cdot 684\,000}{4{,}871} = 293\,562 \text{ W.E.}$$

Die berieselte Oberfläche des Apparates war . . . . . . . . . = 322,5 qm
Die unterwärts benetzte Oberfläche geschätzt . . . . . . . . . = 60,0 „
Die Oberfläche der fallenden Tropfen war ca. 6 qm pro 1000 l d. h. = 136 „
zusammen 0 = 518,5 qm



Figur 351.

Die Temperaturdifferenz im Mittel war 27°, daher ergibt sich der Transmissionskoeffizient:

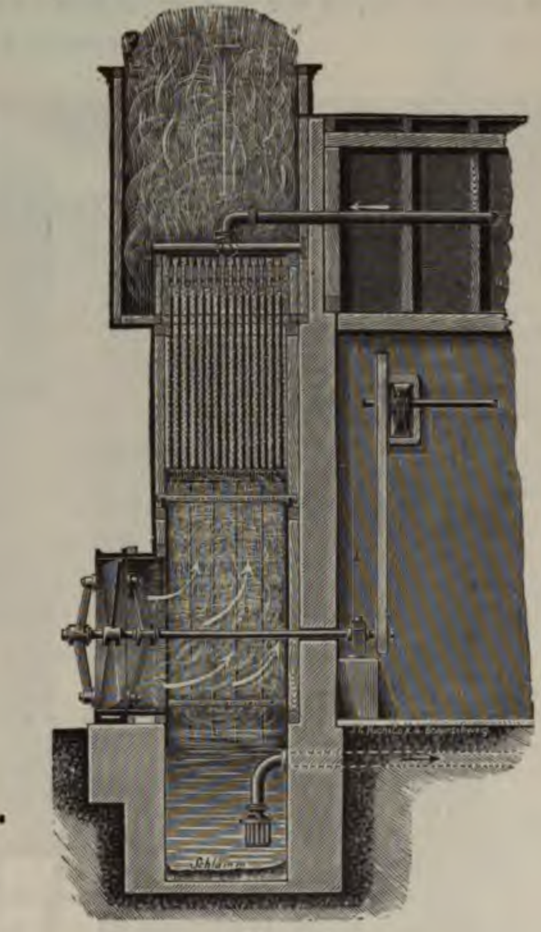
$$k_i = \frac{C}{O \cdot \delta_m} = \frac{293\,562}{518{,}5 \cdot 27} = 21{,}1.$$

Das zur Abkühlung erforderliche Luftgewicht ist:

$$L = \frac{293\,562}{2,375} = 123\,600 \text{ kg.}$$

Das Volumen:

$$V_i = \frac{123\,600}{1,27} \backsimeq 100\,000 \text{ cbm, d. h } 28 \text{ cbm pro}$$



Figur 352.

Sekunde. Wenn die Luft schräg auf den Apparat traf, so war die Geschwindigkeit etwa 1,2 m und das berechnete $k_i$ ist:

$$k_i = 2 + 18\sqrt{1,2} = 22.$$

2. Ein Kaminkühler mit 18 Platten von 1500 · 4800 mm also von zusammen 259 qm Rieselfläche ohne Stufen kühlte stündlich 18 500 l Wasser von 39° auf 22° durch 44000 cbm Luft, die von einem Ventilator (1100 mm Durchmesser, 300 Touren) mit 12,5° eingeblasen, mit 18,8° oben austrat. Sie war ursprünglich 67 % gesättigt.

Dem Wasser sind zu entziehen:

$$C_k = 18\,500\,(39-22) = 314\,500 \text{ W. E.}$$

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 kg | Luft | von | $12,5^0$ | enthält | ganz | gesättigt | 0,00926 | kg Wasser |
| 1 „ | „ | „ | $12,5^0$ | „ | 67,5 % | „ | 0,0062542 | „ „ |
| 1 „ | „ | „ | $18,8^0$ | „ | „ | „ | 0,0140 | „ „ |

1 kg Luft nimmt also durch Verdunstung auf:

$$0{,}014 - 0{,}0062042 = 0{,}0078 \text{ kg Wasser} = 4{,}68 \quad \text{W.E.}$$

1 kg Luft nimmt durch Erwärmung von $12,5^0$ auf $18,8^0$ auf:

$$6{,}3 \cdot 0{,}2375 = 1{,}496 \text{ W.E.}$$

zusammen 6,176 W. E.

Es wurden demnach von der gesamten Luft aufgenommen:
durch Verdunstung:

$$\frac{4{,}86 \cdot 314\,500}{6{,}176} = 238\,307 \text{ W.E.}$$

durch Erwärmung:

$$\frac{1{,}496 \cdot 314\,500}{6{,}176} = 76\,193 \text{ W.E.}$$

Die Luftgeschwindigkeit war 3,8 m pro Sekunde, die Temperaturdifferenz $14^0$, folglich der Transmissionskoeffizient:

$$k_i = \frac{C}{H \cdot \delta_m} = \frac{76193}{259 \cdot 14} = 23{,}8 \quad .$$

Der berechnete Transmissionskoeffizient ist:

$$k_i = 2 + 12\sqrt{3{,}8} = 24.$$

# Literaturanhang.


## a) Die Dampfdrucktabellen.

1. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl. Berlin. J. Springer. 1905.
2. Zeuner, Technische Thermodynamik.
3. Lorenz, Technische Wärmelehre.
4. „Hüttentaschenbuch". XVIII. Aufl. Bd. I. 1902. p. 299—302.

## b) Untersuchung der Leistung von Dampfkesseln und Dampfmaschinen.

1. Normen für die Leistungsversuche an Dampfkesseln und Dampfmaschinen v. Ver. deutsch. Ingen. usw. vom Jahre 1899 in „Hüttentaschenbuch". XVIII. Aufl. Bd. I. 1902. p. 995. Berlin. Ernst & Sohn.

## c) Dampfkessel- und Dampffässerwartung.

1. Vorschriften betreffend die Anlegung, Beaufsichtigung und den Betrieb von Dampfkesseln und Dampffässern. Hagen i. W. O. Hammerschmidt. 5. Aufl. 1903. Preis 1 Mk.
2. Generator-Kraftgas- und Dampfkessel-Betrieb von P. Fuchs. Berlin. J. Springer. 2. Aufl. 1905. III. Teil. p. 100—162.
3. Wert und Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Heizgase von A. Dosch. Berlin. R. Dietze. 1903.
4. Die Unfallverhütung im Dampfkesselbetriebe. Berlin. A. Seydel. Polytechn. Buchhandlung. 1902. (Einbau, Betrieb, Armaturen usw. der Dampfkessel.) Preis 6 Mk.

## d) Dampfkessel und Dampfmaschinen, Konstruktion und Berechnung.

1. H. Haeder, Die Dampfkessel. Selbstverlag von H. Haeder. Duisburg. 7. Aufl. 1903.
2. H. Haeder, Die Dampfmaschinen. Selbstverlag von H. Haeder. Duisburg. 7. Aufl. 1903.
3. Katechismus der Dampfkessel und Dampfmaschinen. J. J. Weber. Leipzig. 7. Aufl. 1901.
4. Hilfsbuch für den Maschinenbau von Prof. F. Freytag. Berlin. J. Springer. 1904. Preis 10 Mk.
5. Hüttentaschenbuch. I. Teil. XVIII. Aufl. 1902.
6. F. Tetzner, Die Dampfkessel. 2. Aufl. Berlin. J. Springer. Preis 8 Mk.

## e) Dampfturbinen.

1. Die Dampfturbinen von Prof. A. Stodola. Berlin. J. Springer. 3. Aufl. 1904.

## f) Gasmotoren.

1. Die Gasmaschine von Prof. R. Schöttler. Braunschweig. B. Goeritz. 1902. 4. Aufl.
2. Die Gasmaschinen von A. v. Ihering. Leipzig. W. Engelmann. 1901.
3. Entwerfen und Berechnen der Verbrennungsmotoren von Hugo Güldner. Berlin. J. Springer. 2. Aufl. 1905.

## g) Wassermotoren.

1. Henne, Wasserräder und Turbinen. 3. Aufl. Leipzig. 1903.
2. G. Meissner, Turbinen und Wasserräder. 1896/97.

## h) Pumpen.

1. Die Pumpen von Reg.-Rat Hartmann. Berlin. J. Springer. 3. Aufl.

Die Pumpen von F. König. 2. Aufl. Berlin. 1902.

pen und Kompressoren von H. Haeder. Duisburg. 1901.

### i) Gebläse, Luftkompressoren, Luftpumpen.

1. Die Gebläse von A. v. IHERING. Berlin. J. Springer. 2. Aufl. 1903.
2. HELLMANN, Die Quecksilberluftpumpe in ihren wichtigsten Formen. Riga. 1885.

### k) Zerkleinerungsmaschinen.

1. UHLAND, Branchenausgabe des Skizzenbuchs für den Maschinenkonstrukteur. Bd. 13. Müllerei- und Zerkleinerungsmaschinen. Leipzig. 1890.

### l) Pressen, Zentrifugen.

1. UHLAND, Branchenausgabe des Skizzenbuchs für den Maschinenkonstrukteur. Bd. 11. Zentrifugen. Leipzig. 1890.

### m) Wasserreinigungsanlagen.

1. BENEDIKT, Abwässer der Fabriken. Stuttgart. 1896.
2. BRUCH, Das biologische Verfahren zur Reinigung von Abwässern. Berlin. 1899.
3. KRÖHNKE, Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Stuttgart. 1900.
4. MÜLLENBACH, Über Zweck und Ausführung der Filter bei Wasserreinigungsanlagen. Halle a. S. 1900.

### n) Öfen und Feuerungsanlagen.

1. MOISSAN, Der elektrische Ofen. Deutsch von ZETTEL. Berlin 1900.
2. RASCH, Die elektrische Gewinnung von Stickstoffverbindungen aus der atmosphärischen Luft. Berlin. 1903.
3. SCHMATOLLA, Die Gaserzeugungen und Gasfeuerungen. Hannover. 1901.
4. Darstellung, Gemeinfaßliche des Eisenhüttenwesens. 4. Aufl. Düsseldorf. 1901.
5. DÜRRE, Hochofenbetriebe am Ende des 19. Jahrhunderts. Berlin. 1901.
6. W. BORCHERS, Elektrometallurgie. 3. Aufl. Leipzig. 1903. — Derselbe: Leistungen metallurgischer Öfen. Halle. 1905.
7. J. BRODE, Oxydation des Stickstoffes.
8. F. HABER, Physik. chem. Technologie der Verbrennung und Heizung mit Einschluß der Elektrothermie. S. später dieses Handbuch.

### o) Trockenanlagen.

1. HAUSBRAND, Das Trocknen mit Dampf und Luft. Berlin. 1898.
2. J. A. TOPF & Söhne, Trockenanlagen. Erfurt. 1899.

### p) Kältemaschinen und Kühlanlagen.

1. MUSMACHER, Erfahrungen aus dem Bau und Betriebe von Kühlanlagen. Berlin. 1902.
2. BEHREND, Eis- und Kältemaschinen. 4. Aufl. Halle. 1900.
3. Stetefeld, Die Eis- und Kältemaschinen. Stuttgart. 1901.
4. LORENZ, Neuere Kühlmaschinen. 3. Aufl. München. 1901.

### q) Gasverflüssigung.

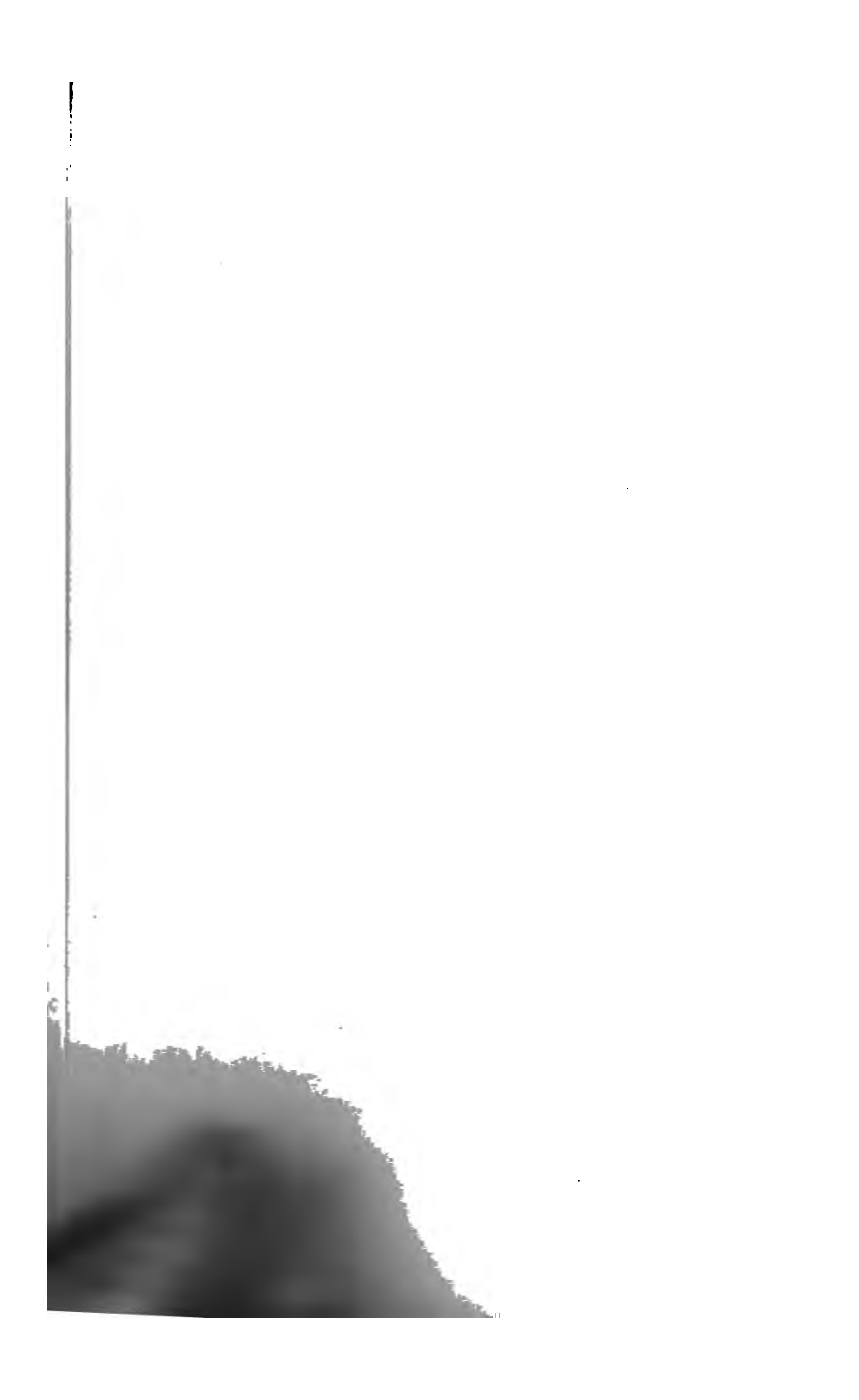
1. C. u. F. LINDE, Theorie und Praxis der Gasverflüssigung. S. später dieses Handbuch.
2. KAUSCH, Herstellung und Verwendung von flüssiger Luft. Weimar. 1902.
3. TRAVERS-ESTREICHER, Experim. Untersuchung von Gasen. Braunschweig. 1905.
4. HARDIN, Die Verflüssigung der Gase. Stuttgart. 1900.
5. OETLING, C., Katalog von Gasverflüssigungskompressoren. Strehla a. Elbe.

### r) Patentwesen.

1. ISAY, Patentgesetz. Berlin. 1903.
2. KLOEPPEL, Der Gegenstand des Patentschutzes auf dem Gebiete der chemischen Industrie. Berlin. 1903.
3. ROBOLSKI, Das Patentgesetz. Berlin. 2. Aufl. 1901.
4. SCHANZE, Patentrechtliche Untersuchungen. Jena. 1901.
5. SELIGSOHN, A., Patentgesetz usw. 2. Aufl. Berlin. 1901.
6. KOHLER, Handbuch des deutschen Patentrechts. Mannheim. 1900/01.
7. PATAKY, Sämtliche Patentgesetze des In- und Auslandes. 5. Aufl. Dresden. 1903.
8. MICHEL, Das deutsche Reichspatent, seine Anmeldung usw. Leipzig. 1903.

# Namen- und Sachregister.

Metzger & Wittig, Leipzig.



Vordere Ansicht.

4300

Querschnitt.

7180

1800

2430

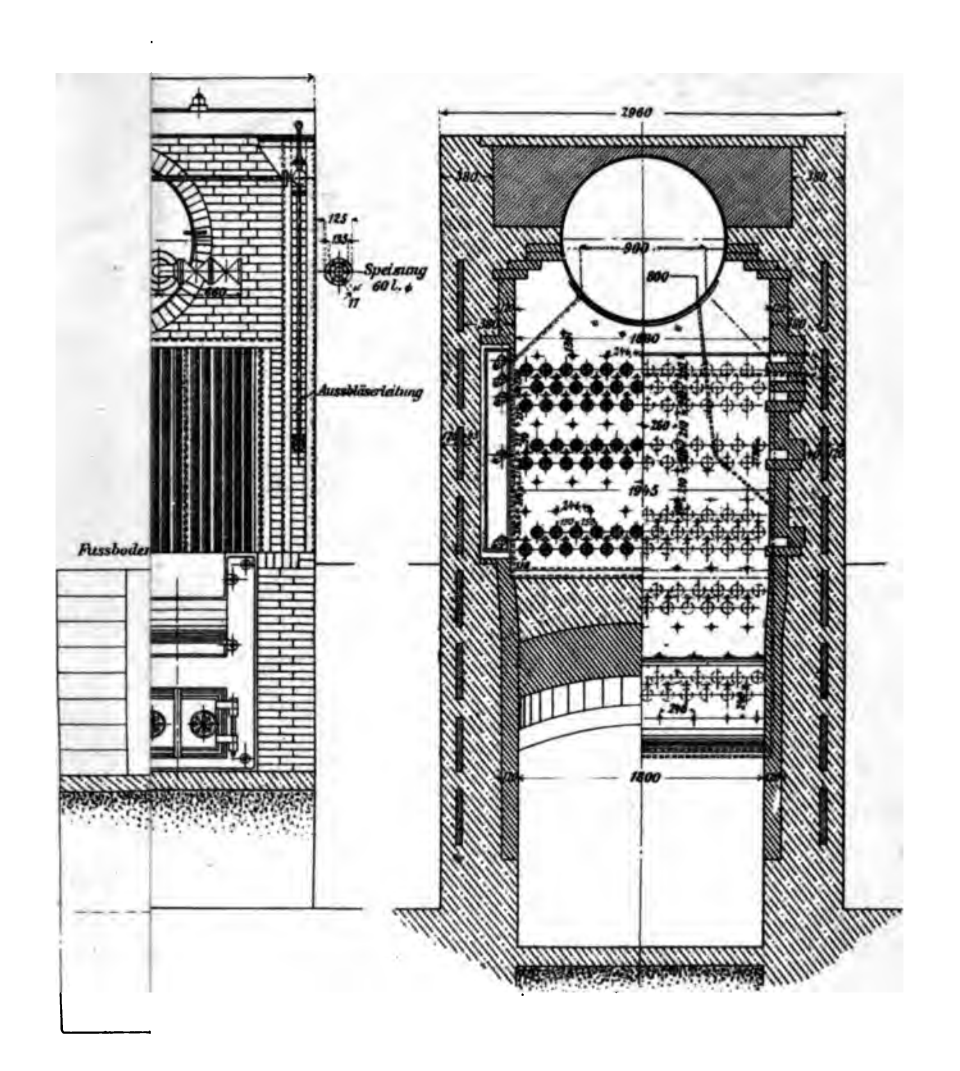
Hintere Ansicht.

800

1000

Querschnitt.



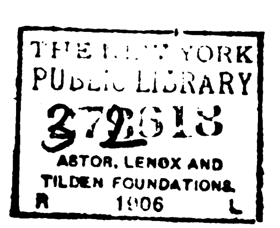



# Wasserrohrkessel

120,4 qm. Heizfl. u. 10 Atm. Überdruck

Maßstab: 1:50.





# HANDBUCH

DER

# ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Dr. E. BAUR-Berlin, Dr. W. BÖTTGER-Leipzig, Dr. H. BRUNS-
G-Neu-Babelsberg, Prof. Dr. E. COHEN-Utrecht, Prof. Dr. C. DOELTER-Graz
Dr. F. DOLEZALEK-Göttingen, Dr. ALEX. FINDLAY-Birmingham, Prof. Dr. F.
STER-Dresden, Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT-Kristiania, Prof. Dr. F. HABER-
sruhe, Dr. M. HERSCHKOWITSCH-Jena, Prof. Dr. L. HOLBORN-Charlottenburg,
rungsrat A. v. IHERING-Berlin, Dr. K. KNÜPFFER-Schlüsselburg, Dr. TH. KOER-
Freiberg Prof. Dr. J. P. KUENEN-Dundee, Dr. W. LENZ-Berlin, Prof. Dr. C. und
Prof. Dr. R. LORENZ-Zürich, Prof. Dr. W. MEYERHOFFER-
V. ROTHMUND-Prag, Prof. Dr. K. SCHAUM-Marburg.

HERAUSGEGEBEN

VON

**DR. GEORG BREDIG**

A. O. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

**Band IV:**

## THEORIE DER VERDAMPFUNG UND VERFLÜSSIGUNG VON GEMISCHEN UND DER FRAKTIONIERTEN DESTILLATION

VON

**Prof. Dr. J. P. KUENEN**

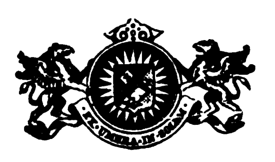
LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1906

# THEORIE
DER
# VERDAMPFUNG UND VERFLÜSSIGUNG VON GEMISCHEN
UND DER
# FRAKTIONIERTEN DESTILLATION

VON

DR. J. P. KUENEN
PROFESSOR AM UNIVERSITY COLLEGE IN DUNDEE (SCHOTTLAND)

MIT 104 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
1906

O.F.



HERRN

PROFESSOR H. KAMERLINGH ONNES

IN LEIDEN

IN DANKBARER VEREHRUNG

GEWIDMET VOM VERFASSER

# Vorwort.

In einem Handbuche der angewandten Physikalischen Chemie ist eine eingehende Behandlung der Theorie von Gemischen unentbehrlich; fast alle Anwendungen der Physikalischen Chemie hängen ja eigentlich mehr oder weniger nahe mit dieser Theorie zusammen, und das wird um so mehr der Fall sein, je weiter sich die theoretische Kenntnis dieser Anwendungen entwickelt. Es erschien daher dem Verfasser am zweckmäßigsten, auf die Theorie selbst das Hauptgewicht zu legen und unter Vermeidung unwesentlicher Komplikationen nach einer ziemlich vollständigen Behandlung derselben zu streben. Auf die eigentlichen Anwendungen, welche doch auch großenteils in anderen Abschnitten des Handbuches eine spezielle Besprechung erhalten werden, ist nicht eingegangen worden. Nur die Destillation von Gemischen ist als unmittelbar mit unserem Gegenstande zusammenhängend ausführlich dargestellt worden; doch auch hier konnten viele Einzelheiten, welche wohl technisch von Interesse sind, aber für welche die Theorie noch keine Anhaltspunkte zu gewähren scheint, übergangen werden. Wahrscheinlich liegt hier jedoch die Möglichkeit einer Weiterbildung der theoretischen Behandlung in der Zukunft vor.

Über die Einteilung des Buches braucht nur weniges hervorgehoben zu werden: Der Verfasser hat versucht, die Schlüsse, welche auf der Thermodynamik fußen, streng von den Anwendungen der Zustandsgleichung, welche nicht die gleiche Allgemeingültigkeit beanspruchen können, getrennt zu halten. Bei dieser Behandlungsweise kann wohl kein stichhaltiger Einwand gegen das Heranziehen der kinetischen Theorie erhoben werden; und für den unbefangenen Leser ist es doch wichtig, genau sehen zu können, wo die Anwendbarkeit der Thermodynamik aufhört und die kinetische Theorie verwendet werden kann, um die Schlußfolgerungen zu vervollständigen und zu präzisieren.

Das Hauptgewicht ist weiter auf die binären Gemische gelegt worden und namentlich auf die Koexistenz flüssiger Phasen. Feste Phasen sind nur im siebenten Kapitel erwähnt worden, wo ihr Verhalten im kritischen Gebiete kurz skizziert worden ist: Der Leser wird hoffentlich die Andeutung des interessanten, dort obwaltenden Zusammenhanges mit den kritischen Erscheinungen bei flüssigen Phasen nicht bedauern. Die ternären Gemische

sind im 9. Kapitel einer Untersuchung unterzogen worden, wiewohl hier Vieles unerwähnt gelassen werden mußte. An das spezielle Gebiet der verdünnten Lösungen ist nur gelegentlich im Vorübergehen angeknüpft worden.

Daß der Verfasser anderen Büchern ähnlichen Inhaltes Vieles zu verdanken hat, versteht sich von selbst; er möchte hier besonders den zweiten Teil der VAN DER WAALSschen Arbeit über die Kontinuität und HARTMANNS Inauguraldissertation mit ihren ausführlichen Literaturangaben erwähnen. Er kann nur hoffen, daß seiner Behandlungsweise und seinen Ansichten, wo sich Unterschiede zeigen, manchmal auch gewisse Vorzüge zuerkannt werden mögen.

Schließlich rechnet der Verfasser es sich zu einer angenehmen Pflicht, dem Herausgeber des Handbuches, Professor BREDIG, für die mühsame Korrektur der Druckproben und für viele nützliche Ratschläge seinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Dundee, 7. Februar 1906.

**J. P. Kuenen.**

# Inhaltsübersicht.

# Einleitung.

Läßt man ein Gemisch von Wasser und Alkohol in einem offenen Gefäß stehen, so verdampft der alkoholische Teil desselben schneller als das Wasser und es wird demzufolge die übrigbleibende Flüssigkeit mehr wasserhaltig. Erhitzt man ein derartiges Gemisch bis zum Sieden und fängt das Destillat auf, so findet man dasselbe anfangs stärker alkoholisch als das ursprüngliche Gemisch. Zugleich bemerkt man, daß der Siedepunkt beim Destillieren langsam steigt, offenbar die Folge einer allmählichen Änderung der Flüssigkeitszusammensetzung. Schon diese einfachen und wohlbekannten Tatsachen lehren die grundlegende Eigenschaft der Gemische kennen, nämlich daß dieselben im allgemeinen einen Dampf ausschicken, welcher in seiner Zusammensetzung von ihnen selbst verschieden ist. Umgekehrt kann man hieraus unmittelbar voraussehen, daß sich aus einem Gemisch von Dämpfen oder Gasen beim Komprimieren oder bei der Abkühlung im allgemeinen ein Flüssigkeitsgemisch absetzen wird, in dem die Komponenten in anderem Verhältnisse gemischt sind.

Es kommt noch ein anderer Umstand hinzu, welcher dazu mitwirkt, den Erscheinungen bei Gemischen eine größere Mannigfaltigkeit zu verleihen als bei einfachen Stoffen, nämlich die Möglichkeit des Auftretens zweier sich in Gleichgewicht befindenden Flüssigkeitsgemische, wie zum Beispiel bei Äther und Wasser. Es können in diesem Falle dann drei flüssige (tropfbar- oder dampfförmig-flüssige) Phasen in Gleichgewicht verkehren oder koexistieren, wie es bekanntlich die Phasenlehre ausdrückt.

Noch verwickelter gestalten sich die Erscheinungen, wenn mehr als zwei Stoffe miteinander gemischt werden: wir werden uns aber zunächst nur mit Gemischen zweier Stofte beschäftigen und nachher eine kurze Übersicht der Verhältnisse bei mehr Komponenten folgen lassen. In einer anderen Hinsicht werden wir uns auch noch beschränken müssen, indem wir feste Phasen von unseren Betrachtungen ausschließen. Die festen Stofte unterscheiden sich von flüssigen u. a. darin, daß sie fast ohne Ausnahme eine unveränderliche Zusammensetzung aufweisen, und dieser Unterschied erlaubt uns dieselben nicht in unsere Betrachtungen hineinzuziehen, ohne dadurch einen natürlichen Zusammenhang zu zerstören.

Aus dem obigen geht unmittelbar hervor, welche Fragen bei Untersuchungen über die Gleichgewichtszustände bei Gemischen beantwortet und welche Größen gemessen werden sollen. Wir können die betreffenden Untersuchungen folgendermaßen systematisieren:

1. Im homogenen Zustande soll die Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Volum (resp. Dichte) für möglichst viele Gemische zweier gegebenen Stoffe bestimmt werden. Diese Bestimmung wird wohl meistenfalls die Form einer Isothermenbestimmung annehmen. Die Ergebnisse dergleichen Bestimmungen

können uns lehren, wie der Druck oder das Volum eines Gemisches von dessen Zusammensetzung abhängt und mit den nämlichen Größen bei den reinen Komponenten zusammenhängt.

2. Wo zwei oder drei Phasen zusammen auftreten, soll der Zusammenhang zwischen Temperatur, Koexistenzdruck, Dichte und Zusammensetzung der koexistierenden Phasen aufgefunden werden.

3. Es gibt noch eine Reihe anderer Größen, welche mit den genannten Erscheinungen in nahem Zusammenhang stehen, wie die Kapillarität von Gemischen, und gewisse rein thermische Größen, wie die spezifische Wärme, die latente Wärme und die Wärmetönung bei Vermischung der Komponenten: wir werden diese Größen in unsere Betrachtungen hineinziehen an Stellen, wo ein natürlicher Zusammenhang mit anderen Eigenschaften vorliegt.

---

# I. Experimentelle Untersuchungsmethoden.

Die experimentellen Methoden, welche bei den skizzierten Untersuchungen in Anwendung kommen, sind in manchen Fällen die nämlichen wie für einheitliche Stoffe und brauchen dann nicht ausführlich beschrieben zu werden: nur werden wir die Modifikationen hervorheben, welche bei Untersuchungen von Gemischen in den Methoden anzubringen sind.

## Kompressionsmethode. Isothermenbestimmungen.

Für die Isothermenbestimmungen stehen alle diejenigen Apparate zur Verfügung, welche bei der Untersuchung einheitlicher Stoffe in Anwendung kommen und welche sich wohl alle aus dem klassischen ANDREWSschen Kompressionsapparate entwickelt haben. Der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist der Cailletet-Ducretet-Apparat, welcher sich in den meisten Laboratorien vorfindet. Auf die Methoden der Volum-, Druck- und Temperaturmessung, und des Konstanterhaltens der Temperatur braucht hier nicht eingegangen zu werden.[1] Anders verhält es sich mit der Bestimmung der Zusammensetzung von Gemischen. Zuerst fragt es sich, wie wir ein Gemisch von bekannter Zusammensetzung in das Rohr des Kompressionsapparats einführen können. Die zur Verfügung stehenden Methoden gestalten sich natürlich verschieden, je nachdem man mit Flüssigkeiten, oder mit Gasen arbeitet.

## Füllung des Experimentierrohres.

a) **Zwei Gase**. Wenn man es mit einem Gemisch zweier Gase zu tun hat, so ist wohl die einfachste Methode, das Gemisch vorher in einem besonderen Apparate darzustellen und es dann genau in derselben Weise in das Rohr hineinzuführen, wie man es mit einem einheitlichen Gase tun würde. Verschiedene Mischungsapparate sind für diesen Zweck in Anwendung gekommen: die Form, welche der Verfasser selbst verwendet hat,[2] besteht einfach aus zwei weiten Glasröhren, welche von unten mittels Quecksilbers verschlossen sind und von

---

[1] Vergl. M. W. TRAVERS u. T. ESTREICHER, Experim. Untersuchung von Gasen. Braunschweig, 1905. W. OSTWALD u. R. LUTHER, Physiko-chemische Messungen, Leipzig, 1902. — [2] J. P. KUENEN, Dissertation, Leiden (1892); Arch. Néerl. **26.** p. 354 (1893).

oben mittels eines Dreiweghahnes miteinander, mit der Quecksilberluftpumpe oder mit den die Gase enthaltenden Gefäßen verbunden werden können. Nach sorgfältiger Entleerung der Röhre wird das eine Rohr unter bestimmtem Druck mit dem einen Gase gefüllt und dann dasselbe nach dem anderen Rohre hinübergetrieben: die Operation wird dann mit dem zweiten Gase wiederholt und so ein Gemisch von der gewünschten Zusammensetzung erhalten. Die Füllung des Kompressionsrohres geschieht am besten durch wiederholtes Auspumpen und Einlassen von Gemisch, da das Abschmelzen der Spitze des Glasrohres zu vermeiden ist: erstens wegen der bei der Erhitzung zu befürchtenden chemischen Zersetzung der Gase und zweitens weil die stark konische Form des ausgezogenen Rohrenendes die später zu erwähnende Rührung des Gemisches erschwert. Es empfehlt sich, den ganzen Apparat aus Glas und damit verkittetem Metallrohr zusammenzustellen und namentlich Kautschuk-Verbindungen zu vermeiden, es sei denn, daß man dieselben unter Quecksilber eintauchen kann. Natürlich hängt der Erfolg der mannigfaltigen Operationen großenteils von der Geschicklichkeit ab, mit der sie ausgeführt werden; es wird das Gemisch, wie es zuletzt in das Kompressionsrohr anlangt, in Reinheit jedenfalls den ursprünglichen Gasen etwas nachstehen: doch ist bei einiger Sorgfalt die in die Gase hineinlangende Verunreinigung in den meisten Fällen gering im Verhältnis zu den schon anfangs in den Gasen anwesenden Beimischungen: es ist eine wohlbekannte Tatsache, wie schwer sich ein Gas rein darstellen läßt und wie weit Gase in dieser Hinsicht den Flüssigkeiten nachstehen.

In speziellen Fällen, wo es auf den genauen Gehalt des Gasgemisches nicht ankommt, oder wo die Zusammensetzung nach Ablauf der Isothermenbestimmungen durch Analyse bestimmt werden kann, können die Gase mit Vorteil einzeln unmittelbar in das Rohr eingelassen werden, oder wenigstens das zweite Gas in das vorher mit dem ersten teilweise gefüllte Rohr von unten hineingebracht werden.

b) **Gas und Flüssigkeit.** Ist eine der Komponenten unter normalen Bedingungen ein Gas und die andere eine Flüssigkeit, so kann entweder das Gas oder die Flüssigkeit zuerst hineingebracht werden. Im ersteren Falle wird das Rohr in der schon besprochenen Weise mit dem Gase gefüllt und dann die Flüssigkeit zum Beispiel mit einer Pipette hineingeführt, oder man gießt die Flüssigkeit auf das Quecksilber, in dem das Unterende des mit dem Gase gefüllten Rohres eingetaucht ist, erwärmt, um die Flüssigkeit wo nötig von gelöster Luft zu befreien, und indem man das Rohr vorsichtig aus dem Quecksilber heraushebt, wird die gewünschte Menge von Flüssigkeit in das Rohr eingelassen. Allerdings wird es immer schwer sein das genaue Verhältnis der Komponenten zu bestimmen, zumal da ein Teil der Flüssigkeit bei der Kompression auf den Röhrenwänden zurückbleiben wird.

Will man die Flüssigkeit zuerst in das Rohr bringen, so steht wohl keine bessere Methode zur Verfügung als die von Ramsay und Young angewandte.[1] An das Rohr bläst man von unten eine Erweiterung, zum Beispiel eine kleine Kugel mit Seitenrohr an: dann wird das Rohr in geneigter Lage, das obere Ende nach unten, aufgestellt, die Kugel teilweise mit Quecksilber gefüllt, die Flüssigkeit eingegossen und an der Luftpumpe durch Sieden von gelöstem Gas befreit, und wenn das ganze Rohr mit Flüssigkeit und Dampf gefüllt ist, durch schnelles Aufheben des Rohrendes das Quecksilber eingelassen und die Substanz durch dasselbe abgesperrt.

Kommt es auf absolute Abwesenheit von Luft nicht genau an, so genügt es öfters die Flüssigkeit durch eine kapillar ausgezogene Pipette in das umgekehrt aufgestellte Rohr hineinzubringen und dann in der nämlichen Weise

[1] W. Ramsay and S. Young, Phil. Trans. R. S. London. 1887. p. 57.

das Quecksilber einzufüllen: in dem engen Teil des Kompressionsrohres lagert sich letzteres ohne Schwierigkeit auf die vorher eingegossene Flüssigkeit. Allerdings ist bei dieser Füllungsweise eine Spur von Luft nicht zu vermeiden.

Wenn man keine Untersuchung bei hohen Drucken beabsichtigt und also ein nicht sehr enges Rohr anwenden kann, so kann man dasselbe wie ein Barometer zuerst mit Quecksilber füllen und dann die Flüssigkeit aufsteigen lassen.

In das aufrecht gestellte Rohr kann das Gas jetzt von unten zugelassen werden; wenn der obere Teil des Rohres aber eng ist, ist es nicht gerade leicht, das Quecksilber zwischen Gas und Flüssigkeit zu entfernen, ohne das Rohr zu schütteln und deshalb zu gefährden. Es läßt sich dann auch leicht einsehen, daß die umgekehrte Reihenfolge — zuerst das Gas und dann die Flüssigkeit — meistens vorzuziehen sein wird.

c) **Zwei Flüssigkeiten.** Sind beide Komponenten flüssig und mischbar, so kann man das Gemisch zuerst herstellen und es dann behandeln, als wäre es eine einzelne Flüssigkeit. Bei Anwendung der RAMSAY und YOUNGschen Methode und im allgemeinen wo man das Gemisch zum Sieden bringen muß, soll man auf die Änderung der Zusammensetzung, die dadurch erfolgt, bedacht sein. Wie man sich dann für die genaue Bestimmung des Gehaltes behelfen wird, hängt ganz von den Stoffen ab, mit denen man arbeitet. Die Bestimmung in dem Rohr selbst ist jedenfalls eine äußerst schwierige Aufgabe.

Bei Flüssigkeiten, die sich nicht vollständig mischen, ist die nämliche Methode anwendbar, indem die Komponenten nacheinander in das Rohr hineingebracht werden, aber die Luft kann dann nicht mit derselben Gewißheit entfernt werden wie bei einer einzigen Flüssigkeit. Meistens wird wohl die Füllung mit Pipette genügen.

## Beobachtungen im homogenen Zustande.
## Volum- und Druckänderung bei der Vermischung von Gasen.

Die eigentlichen Beobachtungen werden in genau derselben Weise wie bei einheitlichen Stoffen angestellt und es braucht darauf hier nicht eingegangen zu werden. Auf Grund der erhaltenen Zahlen können dann durch Rechnung Vergleichungen angestellt werden zwischen Gemischen und ihren Komponenten mit Hinsicht auf den Druck, den dieselben in einem gegebenen Volum ausüben, oder in Bezug auf das Volum, das sie bei gegebenem Druck einnehmen. Es sind aber auch direkte Experimente ausgeführt worden, um über diesen Zusammenhang Auskunft zu erhalten. Über die Druckänderung, resp. Volumänderung, welche Gase bei der Mischung erleiden, hat zum Beispiel BRAUN[1] Versuche gemacht: zwei ungefähr gleiche Gefäße wurden mit den zu mischenden Gasen bei Atmosphärendruck gefüllt. Durch Öffnung eines Hahnes konnten die Gase bei konstantem Gesamtvolum gemischt werden, und es wurde die bei der Mischung stattfindende Druckänderung beobachtet.

Eine andere von LEDUC[2] und Anderen angewandte Methode besteht darin, daß die Dichtigkeit von Gemischen bekannter Zusammensetzung durch Wägung bestimmt wird.

## Volumänderung bei Vermischung von Flüssigkeiten.

Über Flüssigkeiten können ähnliche Untersuchungen angestellt werden: das spezifische Volum eines flüssigen Gemisches, wie einer einzigen Flüssigkeit, bestimmt sich am genauesten mittels des Dilatometers oder des Pyknometers. Eine

[1] F. BRAUN, Wied. Ann. **34.** p. 943 (1888). — [2] A. LEDUC, Compt. Rend. **126.** p. 218. (1899).

etwaige Kontraktion oder Ausdehnung bei der Vermischung von Flüssigkeiten wird sich dann bei der Vergleichung dieses Volums mit den Volumen der reinen Komponenten herausstellen. Man hat diese Frage auch in direkter Weise zu beantworten gesucht; man braucht dazu ein Gefäß, das aus zwei Hälften besteht, welche durch einen engen Kanal miteinander verbunden sind:[1] die untere Hälfte wird mit der schwereren der zwei Flüssigkeiten gefüllt und die zweite vorsichtig auf die erste geschichtet; in dieser Weise wird die Vermischung nur äußerst langsam stattfinden. Man beobachtet nun das Volum, kehrt das Gefäß um und schüttelt, bis die Vermischung vollständig ist und vergleicht das Volum mit dem ursprünglichen.

## Gleichgewichtspunkte zwischen Phasen.

Im obigen war zunächst nur von Beobachtungen im homogenen Zustande die Rede: die Bestimmung des Gehaltes ausgenommen war die Untersuchungsmethode genau dieselbe wie bei einheitlichen Stoffen. Kommt es aber auf die Untersuchung der Gleichgewichtserscheinungen zwischen zwei oder drei Phasen an, so zeigen sich eine Reihe von Schwierigkeiten, die bei einheitlichen Stoffen nicht vorkommen.

Erstens zeigen Gemische starke Verzögerung bei der Annäherung zum Gleichgewichte: diese Verzögerung ist eine Folge der verschiedenen Zusammensetzung der Phasen und der Langsamkeit, mit der die Diffusion in einer langen und engen Röhre vorgeht. Es soll natürlich diese Diffusionsverzögerung wohl von der sogenannten thermodynamischen Verzögerung (Übersättigung, Überkühlung, Überhitzung) unterschieden werden, vermöge deren ein System öfters eine gewisse Strecke in ein metastabiles Gebiet hineinrücken kann, ohne irgend welche Tendenz zu einer allmählichen Annäherung an den stabileren Zustand zu offenbaren. Findet endlich der Übergang statt, so geschieht derselbe plötzlich, d. h. in explosionsmäßiger Weise. Diese thermodynamische Verzögerung kommt bei einheitlichen Stoffen in genau derselben Weise vor.

Da der Kompressionsapparat sich nicht wohl schütteln läßt, um dadurch die Diffusionsverzögerung aufzuheben, hat der Verfasser[2] die Verwendung eines eisernen Rührstäbchens eingeführt, welches von außen her durch einen Elektromagnet in Bewegung versetzt werden kann. Um das Glas gegen Kratzen des Eisens zu sichern, versieht man den Rührer mit Emailknöpfchen oder schließt denselben ganz in ein leichtes Glasröhrchen ein. Die Mengung wird durch das Rühren stark beschleunigt: befindet sich in dem Rohr nur eine Dampfphase, die, wie es oft vorkommt, durch vorherige teilweise Verflüssigung auf verschiedenen Höhen in dem Rohr verschiedene Zusammensetzung erhalten hat, so dauert es allerdings eine bedeutende Zeit, ehe das Rohr wieder homogen gefüllt ist, und es ist dann auch schwer zu sagen, wann die beabsichtigte Homogenität genau erreicht ist. Wenn aber bei energischem Rühren der Druck bei unveränderter Temperatur und konstantem Volum sich nicht mehr verändert, kann man wohl sagen, daß das Gemisch davon nicht weit entfernt ist. Je besser die Stoffe gemischt sind, um so später wird bei der Kompression die erste Spur der Verflüssigung sich zeigen: man kann auch diese Erscheinung vielfach als Kennzeichen verwenden.

Wenn die vom Gemisch eingenommene Länge des Rohres relativ klein ist und besonders wenn die Substanz teilweise flüssig ist, so hat die Bewegung des Rührers eine außerordentliche schnelle Wirkung, hauptsächlich weil das Stäbchen kleine Flüssigkeitströpfchen durch das ganze Rohr mitführt und so die Auswechslung von Substanz zwischen den Phasen ermöglicht. Es ist von wesent-

[1] F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18**. p. 495 (1884). — [2] J. P. KUENEN, Dissertation, Leiden (1892) usw.

licher Bedeutung, daß das obere Ende des Rohres von innen derart abgerundet sei, daß das Stäbchen bis in die Spitze eindringen kann: es soll deshalb dem Rohr die geeignete Form gegeben werden, ehe dasselbe mit dem Gemisch gefüllt wird, und die Füllung von unten her stattfinden, wie schon oben hervorgehoben wurde. Auch soll der Rührer kürzer als die kleinste von der Substanz eingenommene Länge sein.

Damit der Rührer nicht in den weiten unteren Teil des Kompressionsrohres hineingelangen kann, in welchen Falle er vom Quecksilber wohl nicht wieder heraufgebracht werden könnte, verengt man den engen Teil des Rohres dort, wo es dem weiten Teil angeblasen ist. Wäre die Verengung im exponierten Teil des Rohrs angebracht, so würde dadurch dasselbe an Stärke einbüßen und den Änderungen von Druck und Temperatur, welchen es bei den Experimenten ausgesetzt ist, nicht so leicht widerstehen.

## Kondensationspunkte.

Bei den Beobachtungen handelt es sich hauptsächlich um die Bestimmung der zwei Kondensationspunkte, d. h. um die Messung von Temperatur, Druck und Volum, in den Momenten, wo die Verflüssigung des gegebenen Gemisches eben anfängt und wo die letzte Spur von Dampf eben verschwindet. Letzterer Punkt kann bei einiger Sorgfalt und langsamen Arbeiten unmittelbar bestimmt werden: das Verschwinden der letzten Glasblase ist sehr genau zu beobachten und die Genauigkeit der Volummessung ist ebensogroß, wie sie überhaupt im gegebenen Rohr ist. Beobachtung bei fallendem Druck ist wegen des Ausbleibens des ersten Gasblasens, der thermodynamischen Verzögerung zufolge, in den meisten Fällen nicht zu empfehlen. Für die richtige Beurteilung der Genauigkeit der fraglichen Beobachtung sei noch auf den relativ großen Einfluß hingewiesen, den eine etwaige Beimischung von fremdem Gas, wie Luft, in dem kleinen Volum auf den Druck ausüben wird.

Der Anfang der Kondensation ist schwerer zu beobachten, wiewohl hier beim relativ großen Volum eine kleine Beimischung von permanentem Gas nicht so nachteilig wirkt wie beim Ende der Kondensation. Gewöhnlich wird man den Tau erst bemerken, nachdem der Kondensationspunkt schon überschritten ist. Bei einheitlichen Stoffen, wo der Druck und die spezifischen Volume während der Kondensation konstant sind, liefert die Bestimmung des Drucks keine Schwierigkeit und kann die direkte Beobachtung des Dampfvolums umgangen werden, indem die Mengen von Dampf und Flüssigkeit im Rohr bei teilweiser Verflüssigung mit dem Volum der Flüssigkeit bei vollständiger Kondensation verglichen werden.[1] Diese Methode versagt bei Gemischen, da sich hier die Zusammensetzung und die spezifischen Volume der Phasen, wie auch der Druck, bei der Kondensation fortwährend verändern. Man behilft sich am besten bei Gemischen, indem man in der Nähe des fraglichen Punktes, sowohl im homogenen Zustande wie nach Anfang der Kondensation, eine Reihe von zusammengehörigen Volumen und Drucken, d. h. Isothermenstücke bestimmt: man erhält dann den Punkt graphisch als den Schnittpunkt der beiden Isothermenteile.

Wie wir schon im Anfang bemerkt haben, hat die Flüssigkeit, die sich zuerst aus dem Gemische absetzt, einen Gehalt, der mehr oder weniger vom Gehalte des Dampfes abweicht und es wird auch die im letzten Augenblick der Kondensation verschwindende Dampfblase eine von der Flüssigkeit abweichende
mmensetzung besitzen, während letztere in diesem Augenblicke natürlich die
amensetzung des ganzen Gemisches haben muß. Die zwei Kondensations-
die jedes Gemisch bei jeder Temperatur liefert, sind also in diesem Sinne

[1] Journ. de Phys. (3) 1. p. 288 (1892).

noch unvollständig bestimmt, daß in denselben der Gehalt nur je einer der Phasen bekannt ist. Wir können aber dazu schon jetzt bemerken, daß durch Interpolation zwischen den so bestimmten Punkten für eine Reihe von Gemischen verschiedener Zusammensetzung das spezifische Volum und der Gehalt für beide koexistierende Phasen hergeleitet werden können: wir brauchen nämlich nur Paare von flüssigen und dampfförmigen Phasen aufzufinden, welche bei derselben Temperatur denselben Kondensationsdruck aufweisen. Dies geschieht am einfachsten graphisch, wie nachher ausführlich gezeigt werden soll.

Außer den betrachteten Punkten, wo die Verflüssigung anfängt und beendigt ist, können noch Beobachtungen bei teilweise verflüssigtem Gemisch angestellt werden. Es gibt keine allgemein anwendbaren Methoden für die direkte Bestimmung der Dichten und Konzentrationen der koexistierenden Phasen im Kompressionsrohre. Die Dichte der flüssigen Phase könnte in speziellen Fällen mittels vorher in das Kompressionsrohr hineingeführter FARADAYscher Schwimmkörperchen unmittelbar bestimmt werden. Im allgemeinen gibt uns die Beobachtung nur für ein gegebenes Gemisch die Totalvolume von Dampf und Flüssigkeit und den Koexistenzdruck. Doch könnten diese Beobachtungen, wenn die fraglichen Größen schon anderweitig teilweise bekannt wären, zur Bestimmung der übrigen dienen. Wir werden den Zusammenhang, der hier offenbar besteht, erst später mit Erfolg studieren können, nachdem wir eine gewisse Strecke in die Theorie vorgedrungen sind.

Theoretisch sind die beschriebenen Methoden sowohl für niedrige wie für hohe Drucke anwendbar, aber im ersteren Fall ist das Dampfvolum so groß im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolum, daß die Bestimmung der Konstanten für beide Phasen in demselben Rohr zu ungenau wird: es müssen dann die Flüssigkeitsvolume, gerade wie bei einheitlichen Stoffen, gesondert bestimmt werden. Dazu kann man das Pyknometer oder das Dilatometer anwenden; für Drucke höher als Atmosphärendruck schließt man das Gemisch in ein zugeschmolzenes kalibriertes Röhrchen ein; das Dampfvolum werde klein gehalten, damit das in demselben enthaltene Gemisch auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit keinen merklichen Einfluß haben kann, oder es werde letztere wo nötig korrigiert.

## Weitere Methoden.

Für gewisse Zwecke, zum Beispiel wenn es sich um Bestimmungen bei sehr niedrigen Temperaturen handelt, wird das Kompressionsrohr nach unten umgebogen und die Substanz in dem umgebogenen Ende kondensiert; oder man verzichtet ganz auf die Anwendung des Kompressionsapparates und kondensiert die Substanz, welche zum Beispiel in einem Behälter unter hohem Druck enthalten ist, unmittelbar in ein von unten geschlossenes Rohr. Es lassen sich Gemische nach diesen Methoden natürlich auch untersuchen; aber die für Gemische charakteristische Komplikation der Veränderlichkeit der Phasen erschwert die Bestimmung des Gehalte und wird deshalb die Brauchbarkeit dieser Methoden bei Gemischen wohl immer erheblich beschränken.[1]

## Statische Methoden.

Die oben besprochene Methode des Kompressionsapparates ist eine besondere Form der allgemeinen Methode, welche von REGNAULT die statische genannt ist; ihr gegenüber stellt er bekanntlich die dynamische Methode, wobei man die Substanz sieden läßt; diese Methode besprechen wir später. Die statische Methode, wie sie gewöhnlich bei Atmosphärendruck und darunter angewandt wird, erlaubt die Druckmessung einer gegebenen Substanz bei beliebiger Temperatur und bestimmtem Volum. Bisweilen ist die Methode so eingerichtet,

[1] H. KAMERLINGH ONNES und C. ZAKRZEWSKY, Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1904. p. 199, 380.

daß man das Volum auch ändern kann, und dann nähert sich dieselbe der Methode des Kompressionsapparates, dessen Hauptvorteil von der Möglichkeit dieser Volumänderung abhängt. Die Substanz wird entweder unmittelbar über Quecksilber in ein Rohr eingeschlossen oder das die Substanz enthaltende Rohr ist von oben mit einem Quecksilber-Manometer verbunden. Um die Zusammensetzung der Flüssigkeit zu erhalten, muß wieder, wo nötig, eine Korrektion für die im Dampfraume befindliche Masse angebracht werden. Es brauchen die verschiedenen Formen, welche der Methode gegeben worden sind, hier nicht ausführlich beschrieben zu werden und verweisen wir auf die speziellen bezüglichen Arbeiten. Für Gemische ist die Methode nur verhältnismäßig selten zur Verwendung gekommen[1] und auch vielfach ungünstig beurteilt worden, wohl hauptsächlich, weil es so außerordentlich schwer ist, die Substanz rein und luftfrei in das Beobachtungsrohr einzuführen, noch schwieriger als beim Kompressionsapparate, wo die Substanz durch Sieden von Luft befreit und dann sogleich über Quecksilber abgeschlossen werden kann. Es ist aber diese Schwierigkeit, wie es die Untersuchungen von KOHNSTAMM[2] beweisen, wohl nicht unüberwindlich. KOHNSTAMM, wie schon REGNAULT, schmilzt die Flüssigkeit in ein kleines Glaskügelchen luftfrei ein und läßt es dann in dem vorher von Luft befreiten Apparate [illegible]ringen. Das Volum des Dampfes war verhältnismäßig groß, wodurch der [illegible]luß einer etwa vorhandenen Spur von Luft noch verringert wurde. Der Glas[illegible]n, in dem die Substanze[illegible] untersucht wurden, war derart durch eine Glas[illegible]le [illegible] dem Manometer [illegible]unden, daß derselbe geschüttelt werden konnte, so [illegible]erzögerung aufz[illegible]n. Nach diesem Verfahren hat er konstante [illegible]ltat[illegible]n, w[illegible]s den von ihm selbst nach der dynamischen de[illegible]. Wie wir sehen werden, hat die [illegible]der viel größeren Einfachheit: dagegen [illegible] die Substanzen rein im Apparat [illegible]s von der dynamischen nicht gewer[illegible] Anwendung der komplizierten und aube[illegible]schen Methode entsch[illegible] hat, so möchte es wohl gewöhn[illegible] der [illegible]wert erscheinen, noch einen [illegible]teren Schritt zu machen und eine [illegible]mpressionsmethode anzuwenden, welche, wie wir sahen, die Messung nicht nur des Dampfdrucks im Zusammenhang mit dem Flüssigkeitsgehalte, sondern auch der spezifischen Volume und Zusammensetzungen beider Phasen vollständig ermöglicht.

## Bestimmung des Dampfgehaltes nach statischen Methoden.

Es möge zuletzt hier noch einiger Untersuchungsmethoden Erwähnung getan werden, welche zu den statischen gerechnet werden müssen und zum Ziel hatten, bei partieller Kondensation eines Gemisches unter anderem auch die Zusammensetzung der Dampfphase unmittelbar zu bestimmen. DOLEZALEK[3] arbeitete mit Lösungen von Salzsäure, welche in einem aus zwei durch einen engen Kanal verbundenen Kugeln bestehenden Gefäß hergestellt wurden: die obere Kugel enthielt nur gesättigten Dampf und konnte, ohne das Gefäß zu öffnen, mittels eines geschliffenen Stöpsels von der unteren Kugel abgeschlossen werden, wonach der Dampf auf chemischem Wege analysiert wurde. Da es sich nur um niedrige Dampfdrucke handelte, so brauchte die Luft nicht entfernt zu werden, da bekanntlich unter diesen Umständen der Dampfdruck in Luft ebensogroß ist, wie im Vakuum.

HARTMAN[4] arbeitete mit Gemischen von Kohlensäure und Chlormethyl bei Drucken bis etwa 44 Atmosphären; wie schon oben bemerkt, kann die Messung

---

[1] S. Tabelle am Ende des Abschnittes. — [2] PH. A. KOHNSTAMM, Dissertation. Amsterdam (1901). — [3] F. DOLEZALEK, Z. Physik. Chem. **26**. p. 321 (1898). — [4] CH. M. A. HARTMAN, Dissertation, Leiden (1899); Commun. Phys. Lab., Leiden, No. **43**.

der Gehalte nicht wohl im Rohre des Kompressionsapparates geschehen; es wurde deshalb ein Metallgefäß so eingerichtet, daß nach Herstellung des Gleichgewichtes im Gemische geeignete und bekannte Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes durch Hähne abgeschlossen und deren Inhalt aufgefangen werden konnten. Es wurde dann das Gas gemessen und durch Absorption der Kohlensäure analysiert. Es ist zu bedauern, daß diese unmittelbare Bestimmung sowohl der Dichtigkeit wie der Zusammensetzung so weitläufig und nur in einzelnen Fällen anwendbar ist.

Eine Untersuchung von CUNAEUS[1] angestellt betraf Gemische von Aceton und Äther bei niedrigen Drucken; die Bestimmung des Gehaltes, namentlich des Dampfgehaltes, geschah mittels des Brechungsvermögens, nach der von RAYLEIGH[2] für Gase ausgearbeiteten Interferenzmethode. Die Beobachtung wurde unmittelbar in der Dampfphase angestellt, während sie sich mit der Flüssigkeit in Gleichgewicht befand. Leider ist die Methode, obwohl theoretisch sehr hübsch, in ihren Resultaten doch ziemlich unsicher und kann sie vom praktischen Gesichtspunkte also nur als Kuriosität betrachtet werden.

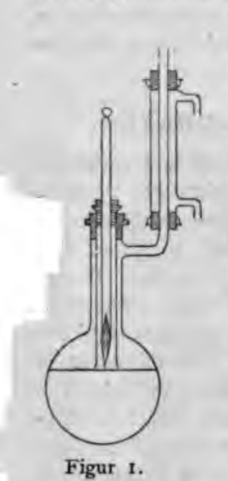
## Dynamische Methode. Bestimmung des Siedepunktes.

Die dynamische Methode ist im allgemeinen bei allen Drucken anwendbar, aber gewöhnlich nur bei normalem oder erniedrigtem Druck gebraucht worden. Sie erlaubt erstens die Bestimmung des Siedepunktes bei bestimmtem Druck für ein voraus bereitetes Gemisch oder umgekehrt des Druckes, bei welchem das auf bestimmte Temperatur erhitzte Gemisch siedet. Die Siedepunktsmethode, wie dieselbe von BECKMANN und anderen ausgearbeitet ist, braucht hier nicht erörtert zu werden; in dieser Form ist sie hauptsächlich auf Lösungen von nichtflüchtigen Stoffen angewandt worden; in diesem Falle wird das Thermometer in die Flüssigkeit eingetaucht. Ein im Dampfe aufgestelltes Thermometer zeigt gewöhnlich nicht den Siedepunkt der Lösung, sondern denjenigen des Lösungsmittels an; doch muß der sich aus der Flüssigkeit entwickelnde Dampf anfänglich notwendig die nämliche Temperatur wie sie selbst haben.[3] Die Erscheinung erklärt sich aus der schon in geringer Höhe über der Flüssigkeit anfangenden Abkühlung des Dampfes auf dessen Kondensationspunkt, wenigstens derjenigen Dampfmenge, welche mit dem wärmeausstrahlenden Thermometer in Berührung ist. Die wahre Dampftemperatur kann nur beobachtet werden, indem der Dampfraum ganz von der Heizflüssigkeit umgeben und das Thermometer vollständig gegen Ausstrahlung nach außen geschützt wird: aber dann ist wieder Überhitzung des Dampfes und eine zu hohe abgelesene Temperatur zu befürchten. Aus allem diesem erklärt sich, warum das Thermometer bei Lösungen in der Flüssigkeit aufgestellt werden muß, ungeachtet der Gefahr einer geringen Überhitzung der Flüssigkeit.

Bei der Anwendung der Methode auf Gemische zweier flüchtigen Substanzen nehme man einen im Verhältnis zur Masse des Gemisches möglichst kleinen Dampfraum, damit beim Sieden der sich in demselben befindende Dampf und die zurückfließende kondensierte Flüssigkeit einen möglichst geringen Einfluß auf den Flüssigkeitsgehalt ausüben. Methoden, wobei nur eine geringe Menge Flüssigkeit in großem Raume verwendet wird, wie die bequeme von RAMSAY und YOUNG[4] für einheitliche Stoffe angewandte, sind demnach bei Gemischen ganz unbrauchbar. Doch auch wenn man sich einer gewöhnlichen Siedemethode bedient, unterliegen die Bestimmungen bei Gemischen größeren Unsicherkeiten als bei einheitlichen Stoffen; die Dampftemperatur zeigt sich sehr

[1] E. H. J. CUNAEUS, Dissertation, Amsterdam (1900); G. C. GERRITS, VAN DER WAALS-Fonds, Amsterdam. 1904. — [2] Lord RAYLEIGH, Proc. R. Inst. **15**. part I. No. 90. p. 1 (1896). — [3] S. u. a. J. SAKURAI, Journ. Chem. Soc. **61**. p. 495 (1892). — [4] W. RAMSAY and S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. **47**. p. 42 (1885).

variabel, und es besteht ein bisweilen bedeutender Unterschied zwischen den Temperaturen von Dampf und Flüssigkeit; diese Erscheinungen werden wieder teilweise durch Überhitzung der Flüssigkeit verursacht, und teilweise wie bei Lösungen durch die Abkühlung des Dampfes; dieselbe ruft eine teilweise Kondensation hervor und begleitende Änderungen der Zusammensetzung und der beobachteten Temperatur. Es kommt KOHNSTAMM bei einer ausführlichen Untersuchung der dynamischen Methode zu dem Schluß, daß ihre Genauigkeit bei Gemischen viel kleiner ist als gewöhnlich angenommen wird, und, wie oben bemerkt wurde, erhält er selbst genauere Ergebnisse mit einer besonderen Form der statischen Methode. Wie dem auch sein möge, die dynamische Methode wird ihrer großen Bequemlichkeit wegen wohl meistens vorgezogen werden, und ihre Genauigkeit ist doch jedenfalls für die meisten Zwecke vollkommen genügend. Es möge hier als Beispiel der von SYDNEY YOUNG[1] angewandte Apparat etwas näher beschrieben werden: derselbe ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Kochflasche hat einen weiten Hals mit engem Seitenrohr, welches als Rückflußkühler eingerichtet ist; dasselbe ist von oben mit einer Pumpe und einem Manometer verbunden. Durch den den Hals schließenden Kork geht ein etwas engeres dünnwandiges Rohr, mit einer Öffnung gerade unterhalb des Korkes; in diesem Rohre ist das Thermometer befestigt. Die Flasche war bis zwei Drittel ihres Volums mit dem Gemische angefüllt und das Rohr endete gerade oberhalb der Flüssigkeit. Die zurückfließende Flüssigkeit kann also das Thermometer nicht berühren, und die Kondensation in dem engen Rohr ist nur sehr geringfügig; bei der großen Menge des Gemisches war Überhitzung des Dampfes ausgeschlossen. Es konnte nun die Temperatur sowohl der Flüssigkeit wie des Dampfes abgelesen werden, indem die Flamme unter der Flasche ein wenig verschoben wurde; war dieselbe gerade unterhalb des Rohres, so siedete die Flüssigkeit in das Rohr hinauf und es wurde dann die Flüssigkeitstemperatur wahrgenommen, wurde die Flamme ein wenig verschoben, so war das Thermometer nur von Dampf umhüllt. Es zeigte sich so ein für jedes Gemisch nahe konstanter Unterschied zwischen den beiden Temperaturen, welcher ungefähr einen halben Grad betrug und es wurde die Dampftemperatur als der Siedepunkt betrachtet. Tatsächlich ist das Thermometer in dem Apparate gegen Abkühlung und Kondensation fast vollständig geschützt.



Figur 1.

Man hat auch wohl versucht, die partielle Kondensation im Dampfe zu verhindern, indem man den ganzen Siedeapparat, einschließlich des Dampfraumes, mit einer Heizflüssigkeit[2] umgab; dann ist aber Überhitzung des Dampfes zu befürchten und es ist dann auch wohl das YOUNGsche Verfahren vorzuziehen.

## Andere Form der Siedepunktsmethode.

Um den allgemeinen Charakter der Siedepunktskurve eines Substanzenpaares in einfacher Weise schnell zu bestimmen, führt CARVETH[3] den Dampf der einen siedenden Flüssigkeit in die zweite: während des Siedens ändert sich also der Gehalt des Gemisches allmählich von der einen nach der zweiten Komponente und damit auch die Siedetemperatur. Es werden in der Weise wenigstens wohl ausgesprochene Minima (oder casu quo Maxima) in den Siedepunkten unmittelbar aufgefunden werden.

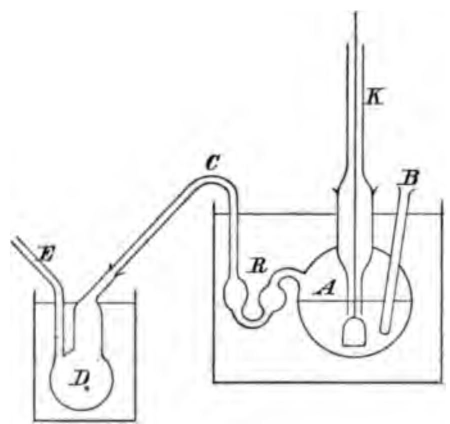
[1] S. YOUNG, J. Chem. Soc. **81.** p. 768 (1902). — [2] u. a. R. A. LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **46.** p. 42 (1898). — [3] R. H. CARVETH, J. phys. Chem. **6.** p. 237 (1902).

Diese Methode der Einführung von Dampf in eine Flüssigkeit wird auch bei der sogenannten „Destillation mit Wasserdampf" angewandt, welche im VII. Abschnitt besprochen werden soll.

## Bestimmung des Dampfgehaltes.

Die dynamische Methode kann zweitens für die Bestimmung des Dampfgehaltes verwendet werden: man läßt dazu etwas Dampf überdestillieren und analysiert das Destillat, oder man treibt den Dampf mittels eines Stromes indifferenten Gases nach einem anderen Gefäß über, wo er kondensiert und dann analysiert wird. Letztere Methode beruht auf der Gültigkeit des später zu besprechenden DALTONschen Gesetzes, nach dem der Sättigungszustand eines Dampfes oder Gemisches von Dämpfen in Berührung mit der zugehörigen Flüssigkeit von einem indifferenten Gase nicht gestört wird. Die Analyse kann entweder direkt oder indirekt durch Bestimmung des Brechungsexponenten, des Siedepunktes, der Dichte, des elektrischen Leitungsvermögens, des Gefrierpunktes, der Viskosität, des optischen Drehungsvermögens, der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit, der elektromotorischen Kraft usw. ausgeführt werden. Die Wahl zwischen letzteren Methoden wird man natürlich von den jeweiligen Umständen abhängen lassen.

Bei der Anwendung der dynamischen Methode für diesen Zweck sind die Bedingungen andere als bei der Bestimmung des Siedepunktes: die Hauptsache ist, den Dampf, wie er sich aus der Flüssigkeit bildet, ohne jede Rückkondensation aus dem Destillationsgefäß abzuführen; wir sahen nämlich schon, daß bei Gemischen jede Kondensation im allgemeinen mit Änderung der Zusammensetzung notwendig verbunden ist und bei einer partiellen Kondensation im Destillationsgefäß würde das Destillat zu viel der flüchtigeren Komponente enthalten; dieser Fehler ist speziell bei der erstgenannten Methode zu befürchten, wo die Flüssigkeit erhitzt wird und also mehr oder weniger starke Temperaturänderungen stattfinden. Das Abführrohr für den Dampf soll also unmittelbar oberhalb der Flüssigkeit angebracht werden und gegen Abkühlung geschützt sein. Die Figur 2 zeigt das von SCHREINEMAKERS[1] angewandte Verfahren; die Lösung ist im Kolben $A$ enthalten, der Rückflußkühler $K$ mündet in die Flüssigkeit und hat ein Dampfloch, welches in der Figur nicht angegeben; von oben ist derselbe mit einer Luftpumpe verbunden. Um den Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen, wurde die Temperatur des Wasserbades einige Grade über der gewünschten Temperatur erwärmt und der Druck so lange herabgesetzt, bis die Flüssigkeit in $A$ in ein lebhaftes Sieden gekommen war; das Sieden wurde durch verschiedenes Füllmaterial im Kolben befördert, und die Flüssigkeit von einem elektrisch getriebenen Rührer gerührt, die Siedetemperatur wurde dann auf dem im Tubulus $B$ befestigten Thermometer abgelesen. Die Zusammensetzung des Dampfes wurde nun auf folgende Weise bestimmt. Das Rohr $R$ ist durch einen Schliff mit dem Kölbchen $D$ verbunden und steht durch das Rohr $E$ mit demselben Raume wie $K$ in Verbindung; das Rohr $R$ ist durch ein wenig Queck-



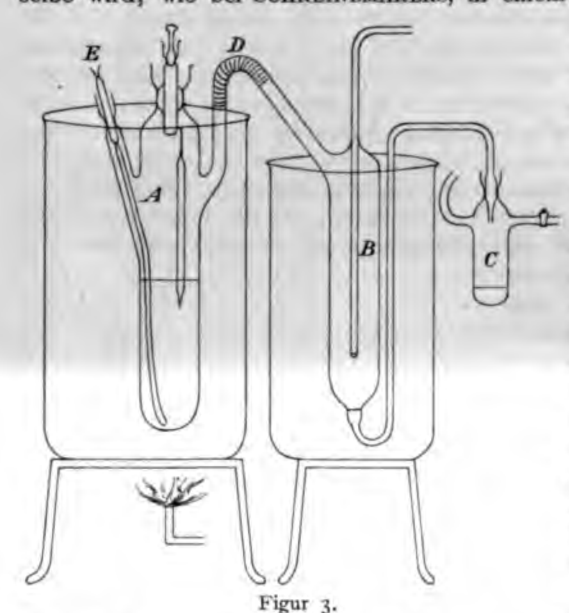
Figur 2.

[1] F. A. H. SCHREINEMAKERS, Zeitschr. Phys. Chem. **35**. p. 459 (1900).

silber abgeschlossen. Es wird dann *D* unabhängig von dem Kolben *A* auf etwa niedrigeren Druck gebracht, und es streichen dann die Dämpfe, welche sich in *A* entwickeln, durch das Quecksilber im Rohr *R* und werden in *D* kondensiert; es wird der herausragende Teil der Röhre bei *C* erwärmt, um Kondensierung der Dämpfe in demselben vorzubeugen: *R* ist, wie die Figur zeigt, im Wasserbad angebracht und es kann dort keine Kondensation stattfinden.

CARVETH[1] hat die Methode in ganz origineller Weise anzuwenden versucht: der Dampf wird von ihm nicht aus der Kochflasche herausdestilliert, sondern wird in einem Kühler kondensiert und fließt in die Kochflasche zurück, wo er in einem kleinen Röhrchen aufgefangen wird; dasselbe füllt sich allmählich und die Flüssigkeit fließt zuletzt in die Kochflasche über. Nach einiger Zeit muß dann die Flüssigkeit im Röhrchen genau die Zusammensetzung des mit der siedenden Flüssigkeit koexistierenden Dampfes haben und dieselbe wird aus dem Siedepunkt bestimmt. Diese Methode scheint sich aber in der Praxis nicht bewährt zu haben und es erscheint auch a priori unmöglich, daß der Gehalt des Dampfes auf dem notwendig ziemlich langen Wege durch den Kühler usw. seine Zusammensetzung gar nicht ändern würde.

ZAWIDZKI[2] bediente sich des in Figur 3 abgebildeten Siedefäßes *A*; dasselbe wird, wie bei SCHREINEMAKERS, in einem Wasserbade erhitzt. Der Dampf wird durch das Rohr *D* abgeführt und in einem Kühler *B* kondensiert: um Rückkondensation vorzubeugen, wird das Rohr bei *D* durch eine kleine Flamme erwärmt. Das zuerst überkommende Destillat wird abgezogen und wird dasselbe erst in *C* gesammelt, nachdem sich Temperatur und Druck einige Zeit konstant erhalten haben. Das Sieden wird durch einen elektrischen Siedeerleichterer, der bei *E* in das Gefäß tritt, befördert. Derselbe besteht aus einem Platindraht, welcher durch einen elektrischen Strom stark erhitzt wird und somit einen kontinuierlichen Dampfblasenstrom hervorbringt. Nach KOHNSTAMM[3] können bei dieser starken örtlichen Überhitzung leicht fehlerhafte Temperaturen abgelesen werden, sogar wenn das Thermometer im Dampfe aufgestellt ist.



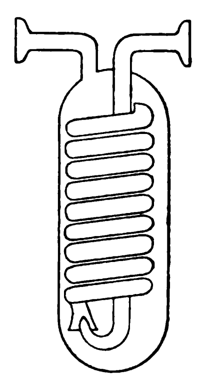

Figur 3.

## Mitführungsmethode.

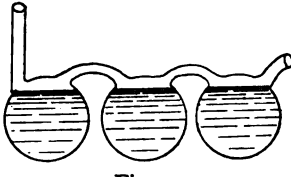
Die zweite in Anwendung gekommene Methode, wobei der Dampf durch einen Gasstrom ohne Erwärmung mitgeführt wird, hat jedenfalls den Vorteil, daß keine Abkühlung des Dampfes im Destillationsgefäße vorgeht. Das Gas ist entweder Luft und das Volum der durchgeschickten Luftmenge wird dann aus der Volumverminderung des angewandten Luftreservoirs hergeleitet, oder es kommt auch ein durch Elektrolyse erhaltenes Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff

[1] H. R. CARVETH, Journ. Phys. Chem. **3.** p. 193 (1899) — [2] J. v. ZAWIDZKI, Zeitschr. Phys. Chem. **35.** p. 129 (1900). — [3] PH. A. KOHNSTAMM, Dissertation. Amst. (1901) p. 103.

in Verwendung,[1] dessen Menge aus dem verbrauchten Strome oder aus dem Gewichtsverluste des Elektrolyten berechnet wird. Um eine vollständige Sättigung des Gases mit dem Dampfe zu ersichern, hat sich GAHL[2] der in der Figur 4 abgebildeten Vorrichtung bedient. Das Gas streicht durch eine kleine in der Flüssigkeit gestellte Glasspirale und kommt so mit derselben in innigste Berührung. Für den nämlichen Zweck bedient sich KONOWALOW[3] eines in Figur 5 dargestellten Kugelapparates. Der schädliche, nicht mit Flüssigkeit gefüllte Raum ist hier auf ein Minimum reduziert. Die von der Luft entführte Dampfmenge wurde aus dem Gewichtsverlust des Apparates bestimmt. Es wurde durch Kontrollversuche die Sicherheit gewonnen, daß die Änderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit während des Versuches die letzte, neunte, Kugel nicht erreicht hatte. Es hat sich bei Untersuchungen nach der Mitführungsmethode herausgestellt, daß man auch ohne Änderung der Temperatur auf die Möglichkeit von Kondensation der übergeführten Dämpfe auf der Glasröhre bedacht sein soll; diese Oberflächenwirkung des Glases hängt in starkem Maße von der chemischen Natur des Dampfes ab und kann deshalb erhebliche Konzentrationsänderungen zur Folge haben. Dieser Adsorption kann wenigstens großenteils vorgebeugt werden, indem die Glasoberfläche sorgfältig gereinigt,[4] oder mit einer Schicht von Paraffinwachs überzogen wird.[3]


Figur 4.

Bei der Anwendung der beschriebenen dynamischen Methoden muß natürlich, wie wir schon sahen, der allmählichen Änderung der Zusammensetzung, welche mit der Verdampfung Hand in Hand geht, Rechnung getragen werden. Unterscheidet sich der Gehalt des Dampfes erheblich von derjenigen der Flüssigkeit, so könnten bedeutende Fehler daraus hervorgehen, da dann die Flüssigkeit relativ schnell ihre Zusammensetzung ändert, und diese Fehler werden auch nicht notwendig aufgehoben, indem man mit der mittleren Zusammensetzung während der Destillation rechnet.[5] Je kleiner die überdestillierte Menge ist im Verhältnis zur Flüssigkeit, desto weniger wird der genannte Fehler zu befürchten sein. Es hat CARVETH[6] versucht, den Flüssigkeitsgehalt und damit den Siedepunkt, durch Einführung der einen Komponenten während der Destillation konstant zu erhalten; nach dieser Methode wären vielleicht in speziellen Fällen gute Resultate zu erzielen, aber die Methode wird dann erheblich kompliziert.


Figur 5.

## Anwendung auf kondensierte Gase.

BALY[7] hat gezeigt, daß die dynamische Methode auch auf kondensierte, bei niedriger Temperatur siedende Gasgemische anwendbar ist: in diesem Falle besteht keine Gefahr, daß die Dämpfe beim Streichen durch die Röhre teilweise kondensiert werden, da diese alle eine höhere Temperatur als das Siedegefäß haben. Er untersuchte Gemische von Sauerstoff und Stickstoff und die Analyse

---

[1] F. DOLEZALEK, Z. Physik. **26.** p. 321 (1898); W. GAUS, Z. anorg. Chem. **25.** p. 236 (1900). — [2] R. GAHL, Z. Physik. Chem. **33.** p. 178 (1900); Vergl. auch W. WILL und G. BREDIG, Ber. d. d. chem. Ges. **22.** p. 1084 (1889); J. W. DOYER, Z. Physik. Chem. **6.** p. 481 (1890); E. Ph. PERMAN, Journ. phys. Chem. **9.** p. 36 (1905). — [3] D. KONOWALOW, DRUDES Ann. **10.** p. 360 (1903). — [4] J. WALKER, Z. Physik. Chem. **2.** p. 602 (1888). — [5] Ph. A. KOHNSTAMM, Dissertation. Amst. (1901). p. 202. — [6] H. R. CARVETH, J. Phys. Chem. **6.** p. 237 (1902). — [7] E. C. C. BALY, Phil. Mag. (5) **49.** p. 517 (1900).

geschah durch Absorption des Sauerstoffs mittels Phosphors. Es wurden von Zeit zu Zeit Dampfproben durch eine in den Dampfraum hineinragende Röhre abgezogen und analysiert. Überdies konnte der Flüssigkeitsgehalt zu gleicher Zeit nach derselben Methode gemessen werden, indem die Flüssigkeit durch eine feine Kapillare mittels einer Wasserpumpe aufgesogen wurde und dann, möglichst vollständig, ohne irgend welche Fraktionierung, verdampfte und von Zeit zu Zeit aufgefangen wurde. Es wurden so die Konzentrationen von beiden Phasen unabhängig voneinander als Funktionen der Siedetemperatur gemessen. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, wie sehr die Leistung der dynamischen Methode dadurch gewinnen würde, könnte dieselbe in derselben einfachen Weise bei ...lichen Flüssigkeiten zu dem doppelten Zwecke angewendet werden. Man ...che die Untersuchung BALYS mit der auf p. 8 erwähnten Methode ...IAN bei höherem Druck; vielleicht ließe sich die relativ einfache Methode ... auch bei etwas höherem als Atmosphärendruck mit Vorteil zur Bestimmung ... Gehalte verwenden.

## Zusammenfassung.

Fassen wir das wichtigste unserer obigen Betrachtungen zusammen, so ...nen wir sagen, daß die dynamische Methode in den meisten Fällen vorzuziehen sein wird, wenn es sich um die Bestimmung von Dampfdruck und Zusammensetzung des Dampfes handelt; das einzige, was die Methode nicht leisten ..., ist die Bestimmung der Dampfdichte; beabsichtigt man also eine vollständige Untersuchung aller Größen, welche beim Gleichgewicht in Betracht kommen, muß eine Kompressionsmethode in Anwendung kommen. Die Flüssigkeitsdichten werden am besten gesondert gemessen. Für Untersuchungen bei ...ken, welche den normalen Druck erheblich übersteigen, ist man natürlich auf einen Kompressionsapparat angewiesen.

## Zwei flüssige Schichten.

Betrachten wir zuletzt den Fall, wo die Flüssigkeiten nur teilweise mischbar sind und sich also zwei Flüssigkeitsschichten bilden können. Während in diesem Fall einerseits die Zahl der zu messenden Größen um zwei — Dichte und Gehalt der zweiten Schicht — vermehrt ist, so vereinfachen sich die Messungen andererseits durch den Umstand, daß das Gleichgewicht nach der Phasenregel[1] jetzt von den Mengen der drei koexistierenden Schichten unabhängig ist, was augenscheinlich der Bestimmung sowohl des Siedepunktes, resp. Dampfdruckes, wie des Dampfgehaltes zu gute kommt. So bleiben zum Beispiel beim Sieden eines derartigen Gemisches der Siedepunkt und die Zusammensetzung des Dampfes vollkommen konstant. Im allgemeinen darf man sagen, daß sich die Bestimmungen in diesem Falle denjenigen für das Zweiphasengleichgewicht bei einheitlichen Stoffen ähnlich gestalten. Was die Bestimmung der koexistierenden Flüssigkeiten anbetrifft, so geschieht dieselbe am besten,[2] indem man ein Gemisch von bekannter Zusammensetzung in homogenem Zustande allmählich erwärmt oder abkühlt, bis sich die zweite Schicht gerade zu bilden anfängt, oder umgekehrt die zwei Schichten erwärmt oder abkühlt, bis eine derselben gerade verschwindet: in dem Augenblick des Verschwindens oder Erscheinens einer zweiten Flüssigkeitsschicht ist das im Rohr enthaltene Gemisch mit Hinsicht auf dieselbe gerade gesättigt und da die Zusammensetzung des Gemisches bekannt ist, ist damit die fragliche Zusammensetzung einer der koexistierenden

[1] Vergl. Handbuch der angewandten physikal. Chemie: A. FINDLAY, Die Phasenregel ... ihre Anwendungen. — [2] W. ALEXEJEW, WIED. Ann. 28. p. 305 (1886).

Flüssigkeiten bei der beobachteten Temperatur gefunden. Bei diesen Beobachtungen darf eigentlich oberhalb der flüssigen Schichten nichts als gesättigter Dampf sich vorfinden, da es sich ja um das Dreiphasen-Gleichgewicht handelt; um dies zu erreichen, schließt man die zwei Substanzen luftfrei in ein geschlossenes Rohr ein; es wird sich dann während der Beobachtungen bei jeder Temperatur von selbst der richtige Koexistenzdruck einstellen. Wenn man Beobachtungen bei höherem als Atmosphärendruck beabsichtigt, so müssen dieselben jedenfalls in geschlossenen Röhren vorgenommen werden; ist aber der Dampfdruck kleiner als eine Atmosphäre, so kann auch wohl in geöffnetem Rohr oder in nicht absolut luftfreiem Raume gearbeitet werden, da in diesen Fällen weder der kleine Überdruck noch die geringe Beimischung von fremdem Gas das Gleichgewicht zwischen den Flüssigkeiten merklich beeinflussen wird. Arbeitet man mit dem Kompressionsapparate und handelt es sich um die Bestimmung von Dampfdrucken und die Untersuchung der kritischen Erscheinungen, so sollen natürlich Beimischungen von fremden Gasen so weit wie möglich vermieden werden.

Bei der Bestimmung des Dampfgehaltes nach der dynamischen Destillationsmethode braucht auf die Mengen der Komponenten im Siedegefäße nicht geachtet zu werden, so lange nur beide flüssige Schichten sich im Gefäße vorfinden. Was den Einfluß einer etwaigen Rückkondensation anbetrifft, so gibt es, wie später gezeigt werden soll, zwei verschiedene Fälle: in dem einen derselben liegt der Dampfgehalt zwischen denjenigen der flüssigen Schichten und es wird sich dann der Dampf bei der teilweisen Kondensation in die zwei Flüssigkeiten spalten und mit denselben in Gleichgewicht bleiben; die Temperatur des nicht-kondensierten Dampfes kann dann gar nicht unter den Siedepunkt sinken und sein Gehalt bleibt unverändert. Im zweiten möglichen Falle, wo der Dampfgehalt außerhalb der Gehalte der Flüssigkeiten liegt, bleibt der Dampf bei der Kondensation auf dem Wege vom Siedegefäße nach der Abführungsstelle nicht mit den Flüssigkeiten in Gleichgewicht und sind deshalb Änderungen der Zusammensetzungen von der gleichen Größenordnung wie bei einer einzigen Flüssigkeit zu befürchten.

Für den Zweck der genannten Bestimmung bei heterogenen Gemischen mit Wasser hat NAUMANN[1] die „Destillation mit Wasserdampf" angewandt (VII. Abschnitt). Er fand, daß die Temperatur des Dampfes durchgehend etwas höher war als diejenige der Flüssigkeit selbst. Dieser Umstand läßt sich daraus erklären, daß der Siedepunkt seiner Gemische immer niedriger war als 100°: der eingeführte Dampf hatte also immer eine höhere Temperatur als die siedende Flüssigkeit und der Wärmeaustausch zwischen den Dampfblasen und der Flüssigkeit muß ungenügend gewesen sein, um erstere auf die Temperatur der letzteren zu kühlen.

## Literaturtabellen zu Abschnitt I.

A. Kompressionsmethode. Isothermenbestimmungen.

1. G. ANSDELL, Proc. R. S. L. **34.** p. 113. 1882 ($CO_2$ + HCl). — 2. TH. ANDREWS, Phil. Trans. **178.** p. 45. 1887 ($CO_2$ + $N_2$). — 3. W. RAMSAY and S. YOUNG, J. Chem. Soc. **51.** p. 755. 1887 (Äthylalkohol + Äthyläther). — 4. A. BLÜMCKE, WIED. Ann. **34.** p. 10. 1888; **36.** p. 911. 1889 ($CO_2$ + $SO_2$). — 5. J. P. KUENEN, Arch. Néerl. **26.** p. 354. 1893; Z. Phys. Chem. **11.** p. 38. 1893 ($CO_2$ + $CH_3Cl$). — 6. J. E. VERSCHAFFELT, Dissertation. 1899; Commun. Leiden. **45. 47.** ($CO_2$ + $H_2$). — 7. N. QUINT, Dissertation. Amsterdam. 1900 (Äthan + HCl). — 8. F. CAUBET, Liquéfaction des mélanges gazeux. Paris. 1901; Z. Phys. Chem. **40.** p. 257. 1902 ($CO_2$ + $SO_2$; $CO_2$ + $CH_3Cl$; $CH_3Cl$ + $SO_2$). — 9. W. H. KEESOM, Commun. Leiden. **88.** 1903; Dissertation. Amsterdam. 1904 ($CO_2$ + $O_2$). — 10. C. H. BRINKMAN, Dissertation. Amsterdam. 1904 ($CO_2$ + $CH_3Cl$).

B. Statische Methode.

1. G. MAGNUS, POGG. Ann. **38.** p. 481. 1836; **112.** p. 408. 1861. — 2. V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) **15.** p. 179. 1846; Mém. de l'Acad. **26.** p. 715. — 3. J. PLÜCKER,

[1] A. NAUMANN, Berl. Ber. **10.** p. 1421, 1819, 2014, 2099. (1877).

Pogg. Ann. **92**. p. 193. 1854. — 4. A. Dronke, Dissertation, Marburg. 1862. — 5. A. Wüllner, Pogg. Ann. **129**. p. 353. 1866. — 6. D. Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 34. 1881. — 7. F. Guthrie, Phil. Mag. (5) **18**. p. 495. 1884. — 8. H. W. B. Roozeboom, Rec. des Trav. Chim. des Pays. Bays. **4**. p. 108. 1885, u. s. w.; Z. Physik. Chem. **2**. p. 450. 1888 (auch bei hohem Drucke). — 9. G. Tammann, Wied. Ann. **32**. p. 683. 1887. — 10. F.-M. Raoult, Z. Phys. Chem. **2**. p. 353. 1888. — 11. F. Dolezalek, Z. Phys. Chem. **26**. p. 321. 1898. — 12. R. A. Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **47**. p. 284. 1899. — 13. Ch. M. A. Hartman, Dissertation. Leiden. 1899; Commun. Leiden. Nr. 43. 1899 (hoher Druck). — 14. E. H. J. Cunaeus, Dissertation. Amsterdam. 1900; Z. Physik. Chem. **36**. p. 232. 1901. — 15. Ph. A. Kohnstamm, Dissertation. Amsterdam. 1901. — 16. G. C. Gerrits, van der Waals-Fonds, Amsterdam. 1904. — 17. H. Kamerlingh Onnes u. C. Zakrzewsky, Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam. 1904. p. 199, 380.

C. Dynamische Methode: Siedepunktsbestimmungen von Gemischen (seit 1890).

1. F.-M. Raoult, Ann. Chim. Phys. (6) **20**. p. 297. 1890. — 2. J. A. Gardner, Berl. Ber. **23**. p. 1587. 1890. — 3. W. Nernst, Z. Physik. Chem. **8**. p. 110. 1891. — 4. G. W. Kahlbaum, Studien über Dampfspannkraftmessungen, Basel. 1893. — 5. J. W. Mallet, Amer. Chem. J. **19**. p. 804. 1897. — 6. G. André, Compt. Rend. **125**. p. 1187. 1897; **126**. p. 1105. 1898. — 7. N. G. van der Lee, Dissertation. Amsterdam. 1898; Z. Physik. Chem. **33**. p. 622. 1900. — 8. J. K. Haywood, J. phys. chem. **1**. p. 232. 1897; **3**. p. 317. 1899. — 9. E. F. Thayer, J. phys. chem. **2**. p. 382. 1898; **3**. p. 36. 1899. — 10. D. H. Jackson and S. Young, J. Chem. Soc. **73**. p. 176, 922. 1899. — 11. G. Ryland, Am. chem. Journ. **22**. p. 384. 1899. — 12. J. C. Christensen, J. phys. chem. **4**. p. 585. 1900. — 13. W. A. Noyes and R. R. Warfel, J. Amer. Chem. Soc. **28**. p. 463. 1901. — 14. C. D. Holley, J. Amer. Chem. Soc. **24**. p. 448. 1902. — 15. H. R. Carveth, J. phys. chem. **6**. p. 237. 1902. — 16. S. Young and E. C. Fortey, J. Chem. Soc. **81**. p. 717, 739. 1902; **83**. p. 45. 1903. — 17. S. Young, J. Chem. Soc. **81**. p. 768. 1902; **83**. p. 68. 1903. Fractional Distillation, Macmillan and Co. 1903.

D. Dampfgehalt nach der dynamischen Methode; a) Destillation.

1. J. A. Wanklyn, Proc. R. S. L. **12**. p. 534. 1863. — 2. M. Berthelot, Compt. Rend. **57**. p. 430. 1863. — 3. J. Pierre et E. Puchot, Compt. Rend. **73**. p. 599. 1871 (Heterogene Gemische). — 4. A. Naumann, Berl. Ber. **10**. p. 1421, 1819, 2014, 2099. 1877 (Dest. mit Wasserdampf). — 5. E. Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) **14**. p. 305. 1878. — 6. F. D. Brown, J. Chem. Soc. **35**. p. 547. 1879; **39**. p. 304. 1881. — 7. A. Winkelmann, Wied. Ann. **39**. p. 1. 1890. — 8. O. Gerber, Dissertation. Jena. 1892. — 9. G. Guglielmo, Rend. della Acad. dei Lincei. (5) **1**. p. 242, 294. 1892. — 10. C. Linde, Z. ges. Kälte-Industrie. **5**. p. 197. 1893. — 11. C. H. Benedict, J. phys. chem. **1**. p. 397. 1897 (Heterogene Gemische). — 12. J. M. Talmadge, J. phys. chem. **1**. p. 547. 1897 (Heterogene Gemische). — 13. R. A. Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **46**. p. 42. 1898. — 14. H. R. Carveth, J. phys. chem. **3**. p. 193. 1899. — 15. J. H. Pettit, J. phys. chem. **3**. p. 349. 1899. — 16. A. E. Taylor, J. phys. chem. **4**. p. 290, 355. 1900. — 17. A. T. Lincoln, J. phys. chem. **4**. p. 715. 1900 (Heterogene Gemische). — 18. J. v. Zawidzki, Z. Physik. Chem. **35**. p. 129. 1900. — 19. F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **35**. p. 459. 1900. — 20. E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) **49**. p. 517. 1900. — 21. M. R. Ebersole, J. phys. chem. **5**. p. 239. 1901. — 22. Ph. A. Kohnstamm, Dissertation, Amsterdam. 1901. — 23. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **4**. p. 521. 1902.

E. Dampfgehalt nach der dynamischen Methode; b) Mitführung.

1. J. Walker, Z. Physik. Chem. **2**. p. 602. 1888 (Lösungen). — 2. W. Will u. G. Bredig, Ber. d. d. chem. Ges. **22**. p. 1084 (1889). — 3. J. W. Doyer, Z. Physik. Chem. **6**. p. 481 (1890). — 4. A. Winkelmann, Wied. Ann. **39**. p. 1. 1890. — 5. C. E. Linebarger, J. Amer. Chem. Soc. **17**. p. 615, 690. 1895. — 6. F. Dolezalek, Z. Physik. Chem. **26**. p. 321. 1898. — 7. F. B. Allan, J. phys. chem. **2**. p. 120. 1898. — 8. R. Gahl, Z. Physik. Chem. **33**. p. 178. 1900. — 9. W. Gaus, Z. anorg. Chem. **25**. p. 236. 1900. — 10. D. Konowalow, Drud. Ann. **10**. p. 360. 1903. — 11. E. Ph. Perman, Journ. phys. Chem. **9**. p. 36 (1905).

# II. Allgemeine Betrachtung der graphischen Darstellung bei binären Gemischen.

Bei Gemischen ist die graphische Behandlung der experimentellen und theoretischen Größen der größeren Komplikation der Erscheinungen zufolge von noch viel höherer Wichtigkeit als bei einheitlichen Stoffen: ohne dieselbe können die Erscheinungen gar nicht übersehen werden und wichtige Fortschritte in den Kenntnissen der Eigenschaften von Gemischen sind auch vielfach mit der Einführung und dem Studium neuer graphischer Methoden Hand in Hand gegangen.

## Definition der Zusammensetzung eines Gemisches.

Die experimentellen Größen, welche hauptsächlich in Betracht kommen, sind die Temperatur $t$, der Druck $p$, das Volum einer vorher festgestellten Menge des Gemisch $v$, und die Zusammensetzung, welche mit $x$ bezeichnet werden soll. Letztere Größe kann in verschiedener Weise definiert werden; jedenfalls wird es angemessen sein, diese Definition so zu wählen, daß die Größe nicht unendlich groß werden kann; letzteres würde z. B. der Fall sein, wenn man die Zusammensetzung als das Verhältnis der Massen der zwei Komponenten definierte; es würde dann nämlich die eine Komponente in reinem Zustande den Gehalt 0, die andere den Gehalt $\infty$ besitzen. Eine derartige Wahl wäre für graphische Behandlung verhängnisvoll. Man entgeht dieser Schwierigkeit, falls man die Zusammensetzung als das Verhältnis der Menge der einen Komponente zur Gesamtmenge des Gemisches definiert. Für die eine Komponente in reinem Zustande wird die Zusammensetzung dann durch $x = 0$ vorgestellt, für die andere Komponente durch $x = 1$. Die Menge eines Gemisches kann dann noch auf zwei verschiedene Weisen gemessen werden, nämlich nach der Masse oder nach der Molekulzahl. Bezeichnen wir die beiden Substanzen durch $a$ und $b$, die Masse durch $m$ und das Molekulargewicht durch $M$, und wählen wir $x$ der Menge der zweiten Substanz $b$ proportional, so ist

(1) wenn man der ersteren Methode folgt, d. h. die Substanzmengen durch die Massen selbst ausdrückt,

$$x = m_b : (m_a + m_b) \text{ und } 1 - x = m_a : (m_a + m_b),$$

wo man $x$ den Massenbruch für den zweiten Stoff $b$, $1 - x$ den Massenbruch für den ersten Stoff $a$ nennen kann;

(2) wenn man bei der Definition die Molekulzahl verwendet, so ist

$$x = m_b / M_b : (m_a / M_a + m_b / M_b) \text{ und } 1 - x = m_a / M_a : (m_a / M_a + m_b / M_b),$$

wo $x$ der Molenbruch mit Hinsicht auf die zweite Substanz $b$, $1 - x$ dieselbe Größe mit Hinsicht auf die erste Substanz $a$ genannt werde.

Welche der beiden obigen Definitionen man verwenden will, ist wesentlich gleichgültig; für Flüssigkeiten, deren Gewicht unmittelbar gemessen wird, ist die erstere Methode die mehr auf der Hand liegende, für Gase, deren Menge aus dem Volum bestimmt wird, ist die zweite Methode die einfachere, da nach dem AVOGADROschen Satze die Volume von Gasen unter normalen Verhältnissen

den Molekulzahlen proportional sind. Es wird sich weiter unten ergeben, daß wenn auf Molekulartheorieen Rücksicht genommen wird, die zweite Methode im allgemeinen als die einfachere vorzuziehen sein wird.

Vom rein thermodynamischen Standpunkte aus macht es keinen Unterschied welche der beiden Methoden angewendet wird; wir werden nämlich sehen, daß die thermodynamischen Gleichungen sich in beiden Fällen genau gleich gestalten, falls nur die Menge des Gemisches, deren Volum durch $v$ angedeutet wird, in gehöriger Übereinstimmung mit der Definition von $x$ gewählt wird. Im ersteren Falle, wo $x$ den Massenbruch andeutet, ist es angemessen, mit $v$ das Volum einer konstanten Masse des Gemisches, z. B. der Masseneinheit, zu bezeichnen, welche auch die Zusammensetzung des Gemisches sein möge. Im zweiten Falle, wo $x$ den Molenbruch bedeutet, soll $v$ das Volum einer konstanten Zahl von Molekulen, z. B. eines Molekuls, vorstellen, d. h. das Volum einer Masse $(1-x)M_a + xM_b$. Es sind nur bei dieser Wahl der Größen $v$ und $x$ die thermodynamischen Gleichungen auf ihre einfachste Form zu bringen, in der keine Konstanten, wie die Molekulargewichte $M$, auftreten.

Bei Untersuchungen, wo man von Gemischen von Gasen ausgeht, wie z. B. öfters beim Kompressionsapparat, kann die Masse des Gemisches nicht unmittelbar bestimmt werden und wird das Volum des Gemisches bei normalem Druck und einer Temperatur von $0^0$ als die Einheit des Volums verwendet; das kommt aber auf dasselbe heraus, als ob die Menge des Gemisches, welche unter normalen Verhältnissen die Volumeinheit einnimmt, als die Normalmenge, deren Volum gleich $v$ ist, angenommen wird. Da aber, wie schon oben bemerkt wurde, Gasgemische unter den genannten Bedingungen eine gleiche Zahl von Molekulen enthalten, so stimmt offenbar diese Methode mit der zweiten oben angegebenen überein.

## Homogene Kurven.

Betrachten wir erstens ein Gemisch im homogenen, nicht in Phasen gespaltenen Zustande: jede der vier Größen $t$, $p$, $v$ und $x$ ist dann eine bestimmte Funktion von den drei übrigen, wie später näher erörtert werden soll. Um diese Funktionen in einer Ebene darzustellen, müssen irgend zwei jener Größen konstant angenommen werden, die beiden übrigen für die Koordinaten in einem rechtwinkeligen Axensystem gewählt und die Beziehung zwischen denselben durch Kurven wiedergegeben werden. Diese Kurven, auf welchen zwei bestimmte Größen konstant bleiben, können dann noch in zweierlei Weisen gruppiert werden, je nachdem man alle diejenigen zusammenstellt, für welche der Wert entweder der einen oder der anderen Größe derselbe ist. Z. B. in der $p$, $v$-Figur, welche aus den Untersuchungen von ANDREWS über Kohlensäure allgemein bekannt ist, hat man es mit den gewöhnlichen Isothermen zu tun, für welche im Falle eines Gemisches sowohl die Temperatur $t$ wie die Zusammensetzung des Gemisches $x$ konstant sind, und man kann nun entweder für ein bestimmtes Gemisch einen Satz von Isothermen ziehen, oder für eine bestimmte Temperatur die Isothermen für eine Reihe von Gemischen zusammenstellen. Genau dasselbe gilt von jeder anderen der möglichen Kombinationen der obigen experimentellen Größen: in der $v$, $x$-Figur können Kurven gezogen werden, auf welchen die Zustände der Gemische zweier gegebenen Substanzen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorkommen, und diese lassen sich wieder entweder so kombinieren, daß die Kurven, welche derselben Temperatur aber verschiedenen Drucken zugehören, zusammen dargestellt werden oder umgekehrt. Es wird selbstverständlich, schon der großen Zahl dieser Kurven wegen, unmöglich sein, hier die Natur aller dieser Kurven in verschiedenen Fällen zu untersuchen, aber das würde auch zu nichts nützen, da die Mehrzahl derselben kein Interesse beanspruchen kann: z. B. ist die Bedingung $v =$ konstant, eine sowohl theoretisch wie experimentell

äußerst unwichtige, und wir werden dieselbe niemals zu betrachten haben. Betrachten wir die Sache von experimentellem Gesichtspunkte, so kommen nur die schon oben erwähnten Kurven in der $p$, $v$-Figur in Betracht; wir haben nämlich zunächst angenommen, daß die Gemische sich im homogenen oder ungespaltenen Zustande befinden, und die diesbezüglichen experimentellen Untersuchungen werden wohl fast ausschließlich die Form von Isothermenbestimmungen annehmen, wobei natürlich die Bedingungen $t$ und $x =$ konstant erfüllt sein werden. Doch kann es in besonderen Fällen bisweilen wichtig erscheinen, aus den genannten Kurven in der $p$, $v$-Figur solche in anderen Figuren herzuleiten oder von theoretischem Standpunkte die Form und die Eigenschaften der fraglichen Kurven in anderen Figuren in Betracht zu ziehen. Das gilt z. B. von den oben erwähnten Kurven in der $v$, $x$-Figur, für welche $t$ und $p$ konstant sind. Wir werden dieselbe später zu betrachten haben.

Wie aus Untersuchungen über einheitliche Stoffe bekannt ist, können die Zustände von Gemischen, auch nachdem dieselben sich in koexistierende Phasen gespaltet haben, durch Isothermen vorgestellt werden: dasselbe gilt natürlich für Gemische, und die relative Lage dieser zwei Sätze von Isothermen, der sogenannten theoretischen oder homogenen oder ungespaltenen und der gespaltenen Isothermen, soll später untersucht werden.

## Grenzkurven.

Von Kurven anderer Art, die graphisch behandelt werden können, kommen erstens die Grenz- oder Sättigungskurven in Betracht, d. h. die Kurven, welche die Gleichgewichtszustände zwischen zwei Phasen vorstellen. Es gibt deren in jeder Figur noch zwei, je nachdem die eine oder die andere der zwei übrigen Größen konstant gedacht wird. Nehmen wir wieder die $p$, $v$-Figur als unser Beispiel und erinnern nochmals an die ANDREWSsche Figur, in der außer den Isothermen auch schon die Grenzkurve für Kohlensäure vorkommt. Im Falle eines Gemisches kann man entweder für ein bestimmtes Gemisch, gerade wie in der ANDREWSschen Figur für eine einheitliche Substanz, die gesättigten Zustände bei verschiedenen Temperaturen oder für eine bestimmte Temperatur die gesättigten Zustände verschiedener Gemische durch eine Kurve darstellen. Letztere Grenzkurve schließt sich in natürlicher Weise bei den Isothermen für die nämliche Temperatur, die erstere bei den Isothermen für das bezügliche Gemisch an. Man kann aber auch die Isothermen, im allgemeinen die homogenen Kurven, fortlassen, und die Grenzkurven jeder Art zu einer Gruppe vereinigen. Wir werden diese Methode der Darstellung z. B. in der $p$, $t$-Figur mit den ($x =$ konstant)-Grenzkurven anwenden, wo sie besondere Vorteile darbietet.

## Zusammensetzungsdiagramm.

Hat man die Zusammensetzungen koexistierender Phasen entweder unmittelbar bestimmt oder indirekt aus Kondensationspunkten ermittelt (siehe weiter unten), so kann die Beziehung zwischen denselben bei bestimmter Temperatur oder bei bestimmtem Drucke durch eine Kurve dargestellt werden, indem die beiden Gehalte als die Koordinaten in einem rechtwinkeligen Achsensysteme gewählt werden. Das nämliche gilt natürlich für die spezifischen Volume der beiden Phasen, aber im letzteren Falle wird die Methode wohl selten von Nutzen sein können. Erstere Methode ist z. B. bei Gemischen mit maximalem oder minimalem Dampfdrucke zwecks einer genauen Bestimmung des Gehaltes des Maximum- oder Minimumgemisches angewandt worden:[1] für letztere sind nämlich, wie bald

[1] Lord RAYLEIGH. Phil. Mag. (6) 4. p. 521. 1902.

besprochen werden soll, die Zusammensetzungen der beiden Phasen einander genau gleich und der Maximumgehalt ergibt sich also in dem genannten Diagramm offenbar als der Schnittpunkt der Kurve mit der Halbierungslinie des Diagramms, welche ja die Punkte, wo $x_1 = x_2$, enthält. Die beiden Zusammensetzungen können auch in anderer Weise graphisch dargestellt werden,[1] aber keiner dieser Methoden kommt mehr als eine praktische Bedeutung zu.

## Weitere Kurven.

Außer den homogenen Kurven und Grenzkurven kommen noch vielfach andere Kurven vor, wie z. B. kritische Kurven, Dreiphasen-Kurven, Maximum- und Minimum-Kurven u. s. w. Dieselben brauchen an dieser Stelle vom allgemeinen Gesichtspunkte aus nicht besprochen zu werden und sollen später bei der Behandlung der entsprechenden Erscheinungen erläutert werden.

## Homogene und Grenzflächen.

Es können nun weiter die besprochenen Kurven, sowohl die homogenen wie die Grenzkurven, zu Flächen vereinigt gedacht werden. Es gibt dieser Flächen natürlich vier Sätze, nämlich $pvt$-, $pvx$-, $pxt$- und $vxt$-Flächen; man erhält dann homogene und Grenzflächen. Vereinigt man z. B. die Isothermen, d. h. die $p$, $v$-Kurven, eines bestimmten Gemisches, welche verschiedenen Temperaturen angehören, zu einer solchen homogenen Fläche, so erhält man eine $pvt$-Fläche, auf der die vierte Größe $x$ konstant ist; da jedem Gemisch eine dergleiche Fläche zugehört, gibt es deren wieder eine Serie. Die Grenzkurve des Gemisches, dem eine bestimmte Fläche zugehört, kann nun auch auf derselben angegeben werden; diese Raumgrenzkurve hat drei Projektionen auf die drei Koordinatenebenen und dieselben sind die oben erwähnten flachen Grenzkurven. In genau analoger Weise kann man die Isothermen verschiedener Gemische, welche für die nämliche Temperatur gelten, zu einer $pvx$-Fläche vereinigen, auf der jetzt die Temperatur einen konstanten Wert hat; die Grenzkurve, welche auf dieser Fläche gezogen werden kann, hat wieder ihre drei Projektionen auf die Koordinatenebenen, deren Bedeutung ohne weitere Erläuterung einleuchten wird. Wie oben bemerkt wurde, kommen in der Praxis fast nur die homogenen Kurven in der $p$, $v$-Figur in Betracht, und es haben dementsprechend auch nur die eben besprochenen $pvt$- und $pvx$-Flächen praktische Bedeutung; und sogar diese ist verhältnismäßig gering, da man die Erscheinungen wohl ebenso gut mittels der $p$, $v$-Kurven, wie mittels der genannten Flächen, übersehen kann.

Außerdem können, wie schon bemerkt, die Grenzkurven zu Flächen vereinigt werden, ohne daß wir auf die homogenen Kurven Rücksicht nehmen: in jedem Koordinatensystem erhält man so eine Grenzfläche, deren Schnittkurven parallel den Koordinatenebenen umgekehrt die ebenen Grenzkurven bilden. Spezielle Bedeutung kommt der $ptx$-Grenzfläche zu, da für dieselbe das Volum gar nicht in Betracht kommt und daher (Seite 18) alle drei Systeme von Schnittkurven in diesem Fall experimentell von Bedeutung sind. In der Praxis wird man sich aber bei der Betrachtung der Gleichgewichtserscheinungen meistenfalls mit dem Studium der ebenen Grenzkurven begnügen.

## Anwendung der Grenzkurven für die Bestimmung von koexistierenden Phasen.

Es hängt nun ganz von den speziellen Erscheinungen, mit welchen man beschäftigt ist, und auch teilweise von Gewohnheit und Geschmack ab, welche dieser mannigfaltigen graphischen Methoden man anwenden will. Es können über

[1] S. YOUNG, Fractional Distillation. Macmillan & Co. p. 226. 1903.

diese Wahl noch einige allgemeine Bemerkungen gemacht werden, welche bei derselben von Nutzen sein können.

Es wurde schon öfters hervorgehoben, daß es sich bei Untersuchungen von Gemischen vielfach um das Auffinden von koexistierenden Phasen handelt. Bei gewissen Beobachtungsmethoden studiert man die beiden koexistierenden Phasen zu gleicher Zeit und es ergeben dann die angestellten Messungen unmittelbar die fraglichen Größen; beispielsweise können Beobachtungen nach der dynamischen Methode so eingerichtet werden, daß bei bestimmter Temperatur jedesmal die Gehalte beider Phasen gemessen werden. Bei der Verwendung anderer Methoden, z. B. bei der Bestimmung von Kondensationspunkten nach der Kompressionsmethode, ist das nicht der Fall.

Man bedient sich in diesem Falle der Grenzkurven. Eine notwendige Bedingung der Koexistenz ist: Gleichheit der Temperatur und des Druckes, und es sollen deshalb Phasen aufgefunden werden, für welche diese beiden Größen gleich sind. Man soll daher entweder die $p$, $t$-Figur anwenden, oder eine andere, in der $p$ oder $t$ als eine der Koordinaten vorkommt, und in derselben eine Grenzkurve, auf der die andere Größe konstant ist. Was die $p$, $t$-Figur anbetrifft, so sieht man leicht ein, daß der Schnittpunkt zweier ($x$ = konstant)-Grenzkurven die Koexistenz angibt der zwei Gemische, auf welche sich diese Grenzkurven beziehen. In einem solchen Punkte sind nämlich sowohl der Druck wie die Temperatur für beide Gemische gleich. Praktisch hat aber diese Methode den Nachteil, daß man auf die experimentell bestimmten Grenzkurven beschränkt ist, und man wird dann auch immer eine der anderen Methoden vorziehen.

In der $p$, $v$-Figur auf der ($t$ = konstant)-Grenzkurve liegen koexistierende Phasen, der Gleichheit des Druckes wegen, offenbar auf gleicher Höhe über der $v$-Achse, in der $p$, $x$-Figur auf einer ($t$ = konstant)-Grenzkurve liegen dieselben aus dem nämlichen Grunde auf gleichem Abstande von der $x$-Achse. Mittels ersterer Figur findet man die Volume, mittels der zweiten die Zusammensetzungen koexistierender Phasen; man kann sich auch mit einer derselben begnügen und dann die andere Größe aus der $v$, $x$-Figur bestimmen. In analoger Weise können, wie oben schon gesagt wurde, die ($p$ = konstant)-Grenzkurven in den $t$, $v$- und $t$, $x$-Figuren verwendet werden.

## Konstruktion der Grenzkurven mittels der Kondensationspunkte.

Fragen wir jetzt, wie die nach der Kompressionsmethode erhaltenen Sättigungszustände graphisch bearbeitet und zur Konstruktion von Grenzkurven angewandt werden können.

Wie wir sahen, ist bei Isothermenbeobachtungen nach der Kompressionsmethode die $pv$-Figur mit den ($tx$-konstant)-Kurven die auf der Hand liegende. Beschränken wir uns auf den Fall, wo nur eine Flüssigkeit auftritt, so finden sich auf jeder Isotherme zwei Kondensationspunkte vor, welche experimentell bestimmt werden (p. 6); da diese Kondensationspunkte alle einem und demselben Gemische angehören, so können jetzt alle ($x$ = konstant)-Grenzkurven, an erster Stelle in der $pv$-Figur selbst, konstruiert werden und dann auch in den $pt$- und $vt$-Figuren. Hat man die Messungen so eingerichtet, daß die angewandten Temperaturen bei den verschiedenen Gemischen die gleichen sind, so können auch die Isothermen für eine und dieselbe Temperatur in Figuren kombiniert werden und dann auch die ($t$ = konstant)-Grenzkurven für verschiedene Temperaturen gezogen werden. Ist die genannte Bedingung aber nicht erfüllt, so muß zunächst zwischen den angewandten Temperaturen interpoliert werden, was auch graphisch zu tun sein wird. Man hat dazu entweder die $p$, $t$- oder die $t$, $v$-Figur zu verwenden, namentlich die $p$, $t$ ($x$ = konstant)- oder die $t$, $v$ ($x$ = konstant)-Grenzkurve,

welche wie gesagt mittels der gewonnenen Kondensationspunkte zu konstruieren sind. Mittels dieser Grenzkurven können augenscheinlich die Kondensationspunkte für irgend welche Temperatur aufgefunden werden und so ergeben sich die erforderlichen Daten zur Konstruktion der $p, v$ ($t$ = konstant)-Grenzkurven. Zugleich hat man nun auch die Daten zur Konstruktion der übrigen, namentlich der $p, x$ ($t$ = konstant)- und $v, x$ ($t$ = konstant)-Grenzkurven, erhalten. In genau analoger Weise kann die Konstruktion der ($p$ = konstant)-Grenzkurven ausgeführt werden, wie nicht näher erörtert zu werden braucht.

Wie man hieraus ersieht, kann auf Grund von Isothermenbeobachtungen die Konstruktion irgendwelcher Grenzkurve leicht ausgeführt werden.

## Volum-Zusammensetzung-Diagramm.

Eine besondere Bedeutung kommt der $vx$-Figur zu: eine vollständige Untersuchung der Kondensationserscheinungen und der damit zusammenhängenden kritischen Erscheinungen kann nämlich nur gehörig ausgeführt werden, wenn sowohl auf die Volume wie auf die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen Rücksicht genommen wird, und es ist offenbar für diese Untersuchung die $v, x$-Figur die geeignete: die koexistierenden Phasen unterscheiden sich nämlich eben in Dichte und Zusammensetzung, während Temperatur und Druck für beide übereinstimmen; die allmähliche Änderung der Phasen, also auch gegebenen Falles die gegenseitige Annäherung und endlich das Identischwerden derselben durch Änderung der Temperatur oder des Druckes wird deshalb in der $v, x$-Figur am besten übersehen werden. Es wird später bei der bezüglichen Untersuchung speziell die ($t$ = konstant)-Grenzkurve in Verwendung kommen. Koexistierende Phasen können in dieser Figur nicht unmittelbar an einem geometrischen Merkmal erkannt werden; dieselben müssen also nach einer der oben angegebenen Methoden aufgefunden und dann in die $v, x$-Figur übertragen werden; wie später gezeigt werden soll, verbindet man dann die zugehörigen Punkte am besten durch gerade Linien, damit in der Figur koexistierende Phasen leicht erkannt werden können.

## Benutzung von Beobachtungen bei teilweiser Kondensation.

Schließlich fragt es sich noch, wie die Beobachtungen, welche bei teilweiser Kondensation im Kompressionsapparat angestellt werden können, zur Bestimmung der fraglichen Größen verwendet werden sollen: auf diese Frage wurde schon früher (p. 7) hingewiesen. Bei diesen Beobachtungen bestimmt man außer der Temperatur und dem Drucke noch die Volume, welche die Flüssigkeit und der Dampf im Kompressionsrohr einnehmen. Es sei $x$ der Massenbruch und $v$ das Volum der Masseneinheit und es beziehe sich der Index 1 auf die Flüssigkeit, der Index 2 auf den Dampf; es stellen dann $x_1$, $x_2$, $v_1$, $v_2$ die unbekannten Zusammensetzungen und spezifischen Volume vor. Nennen wir noch die Massen des Gemisches und der zwei Phasen resp. $m$, $m_1$ und $m_2$, die Volume der Phasen $V_1$ und $V_2$. Es bestehen dann folgende Beziehungen zwischen diesen Größen:

$$m = m_1 + m_2 \quad V_1 = m_1 v_1 \quad V_2 = m_2 v_2 \quad \text{und} \quad m x = m_1 x_1 + m_2 x_2 .$$

Von diesen Größen werden $V_1$ und $V_2$ durch die Beobachtung gefunden, während die Gesamtmasse $m$ und die Zusammensetzung des ganzen Gemisches $x$ auch bekannt sein sollen. Es bleiben also noch sechs Größen, $x_1$, $x_2$, $v_1$, $v_2$, $m_1$, $m_2$, übrig, welche unbekannt sind und zwischen denen vier Gleichungen bestehen: sobald zwei derselben bekannt sind, können die anderen gefunden werden; die Form der obigen Beziehungen zeigt jedoch, daß wenigstens eine der bekannten Größen

eine Zusammensetzung sein soll, da sonst die Lösung der Gleichungen nicht gelingt. Ist also z. B. bei der fraglichen Temperatur sowohl die Zusammensetzung wie das spezifische Volum der Flüssigkeit als Funktion des Dampfdruckes schon bekannt, so werden die Zusammensetzung des Dampfes und dessen Dichte mittels der Gleichungen gefunden. Sind die Gehalte von Flüssigkeit und Dampf beide schon anderweitig gefunden, so lehrt die fragliche Beobachtung die beiden spezifischen Volume kennen. Wir haben oben schon gesehen, daß die experimentelle Bestimmung der obigen Größen vollständig mit Hilfe der zwei Kondensationspunkte geschehen kann, und es sind dann natürlich die Beobachtungen bei teilweiser Kondensation gewissermaßen überflüssig, doch können sie sogar in diesem Falle zur Kontrolle und Bestätigung dienen. Es können aber auch Fälle vorkommen, wo die genannten Größen nicht mit derselben Vollständigkeit gemessen sind und wo dann die obige oder eine ähnliche Methode zur Komplettierung der Untersuchung verwendet werden kann. Jedenfalls sind die oben angewandten Gleichungen von großer Bedeutung: dieselben gelten in genau der nämlichen Form, wenn von Molekulareinheiten anstatt von Masseneinheiten Gebrauch gemacht wird, wie nicht näher gezeigt zu werden braucht. Wir werden die Gleichungen später geometrisch verwenden lernen, zur graphischen Bestimmung des Verhältnisses zwischen den beiden Teilen, in die ein Gemisch gespaltet ist. Ähnliche Gleichungen gelten natürlich im Fall dreier koexistierenden Phasen.

## Beobachtungen nach der dynamischen Methode.

Für die graphische Behandlung von Beobachtungen nach der dynamischen Methode, bei welchen Dampfdrucke und Zusammensetzungen zur Messung gelangen und Volume außer Betracht bleiben, ist offenbar die $p$, $x$-Figur die geeignete: es sind zum Zwecke einer einfachen Konstruktion diese Beobachtungen in letzter Zeit vielfach absichtlich bei bestimmten konstanten Temperaturen angestellt worden; dieselben führen dann unmittelbar zur Konstruktion einer ($t =$ konstant)-Grenzkurve.

Die dynamischen Versuche können natürlich auch bei konstanten Drucken ausgeführt werden: diese Bedingung ist aber nicht immer so leicht zu erfüllen wie diejenige einer konstanten Temperatur, wie eine Betrachtung der zur Verwendung kommenden Methoden unmittelbar zeigt; überdies ist die Vergleichung von verschiedenen Gemischen zweier bestimmten Stoffe bei gleicher Temperatur theoretisch wichtiger als bei gleichem Druck. Bei einer einzigen Destillation ist jedoch die genannte Bedingung gewöhnlich erfüllt und bei der ausführlichen Untersuchung des Destillationsvorganges, die wir später gesondert unternehmen werden, soll deshalb die $t$, $x$ ($p =$ konstant)-Grenzkurve in Verwendung kommen.

Über die Anwendung graphischer Methoden im Falle, wo drei Phasen auftreten, brauchen wir in diesem Abschnitte nicht gesondert zu sprechen, da die Prinzipien dieser Anwendung im obigen schon genügend erläutert sein dürften.

Außer den durch das Experiment zu messenden Größen können noch thermodynamische Größen graphisch dargestellt werden: wir kommen darauf bei der Besprechung der thermodynamischen Gesetze im nächsten Abschnitte zurück.

---

# III. Allgemeine Theorie von Gemischen.

## A. Kontinuitätsprinzip.

Die am nächsten liegende Betrachtungsweise von Gemischen ist die, bei der man von vornherein die Komponenten im Auge behält und versucht, die Eigenschaften der Gemische gleichsam als die Summe der Eigenschaften der Bestandteile aufzufassen. Ursprünglich hat man denn auch diesen Weg der Untersuchung immer betreten und die bekannten Näherungsgesetze, wie die von DALTON und HENRY, gehören zu dieser Periode.

Die Entwickelung der Thermodynamik machte aber eine allgemeinere Auffassung erforderlich. Bei der Anwendung derselben auf Gemische ist es nämlich erstens notwendig, die innere Energie und die Entropie eines Gemisches als ein Ganzes in Betracht zu ziehen, und damit tritt der Verband mit den Eigenschaften der Komponenten anfangs in den Hintergrund. Zweitens braucht man die Werte dieser Größen bei verschiedenen Gemischen zweier gegebenen Stoffe und bei einem Gemisch in verschiedenen Zuständen miteinander zu vergleichen und diese Vergleichung, namentlich die der Entropiewerte, erfordert die Annahme der Möglichkeit eines kontinuierlichen Übergangs zwischen verschiedenen Zuständen eines Gemisches und zwischen verschiedenen Gemischen gegebener Komponenten. Wie aufklärend die analoge Auffassung der Kontinuität bei einheitlichen Stoffen gewirkt hat, braucht hier nicht auseinandergesetzt zu werden: wir erinnern nur an die Entwickelung, mit welcher die Namen von ANDREWS, JAMES THOMSON, VAN DER WAALS, MAXWELL und CLAUSIUS verbunden sind. Es war vielleicht VAN DER WAALS[1] der erste, welcher die Anwendbarkeit derselben Methoden auf Gemische zuerst vollständig ausgesprochen hat, wiewohl die nämliche Annahme natürlich auch den Entwickelungen der Urheber der Thermodynamik zugrunde liegt.

Das Kontinuitätsprinzip in seiner Anwendung auf Gemische läßt sich auch so formulieren, daß es eine kontinuierliche Beziehung zwischen den experimentellen Größen, $p$, $t$, $v$, $x$, geben muß. Es braucht kaum ausgesprochen zu werden, daß die genaue mathematische Form dieser Beziehung nicht gegeben werden kann, da bekanntlich schon die Formulierung der einfacheren Beziehung zwischen den Größen $p$, $t$ und $v$ bei einheitlichen Substanzen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit gelingt. VAN DER WAALS, dem die Wissenschaft die Aufstellung der (angenäherten) Zustandsgleichung für einheitliche Stoffe verdankt, hat dieselbe auch auf Grund der gleichen kinetischen Betrachtungen auf Gemische ausgedehnt und wir werden dieselbe später untersuchen. Da dieselbe aber nur näherungsweise und dann auch nur für gewisse Gemische den Tatsachen entspricht, ist es wünschenswert, die Theorie anfangs von einem allgemeinen Gesichtspunkte zu betrachten und einstweilen auf die mathematische Formulierung der genannten Beziehung zu verzichten.

Ohne die VAN DER WAALSsche Gleichung selbst zu gebrauchen, können wir doch seinen Untersuchungen die ungemein wichtige Tatsache entnehmen, daß es ganz unnötig ist, für Gemische eine kompliziertere Beziehung zwischen $p$, $t$ und

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität I. Barth, Leipzig. p. 151 ff. (1899). Die erste Auflage erschien in 1881, die vollständige Theorie der Gemische in 1890, Arch. Néerl. 24. p. 1; Z. Physik. Chem. 5. p. 133 (1890). Kontinuität II. Teil.

$v$ anzunehmen als für einheitliche Stoffe. Man kann nämlich allen bekannten Eigenschaften von Gemischen, so viel man zurzeit auf Grund der gewonnenen Erfahrung sagen kann, durch nachfolgende Annahmen vollständig Rechenschaft tragen:

a) Für ein Gemisch im homogenen oder ungespaltenen Zustande besteht eine Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Volum von derselben Beschaffenheit, wie für einheitliche Substanzen nach JAMES THOMSON und VAN DER WAALS angenommen wird (Figur 6).

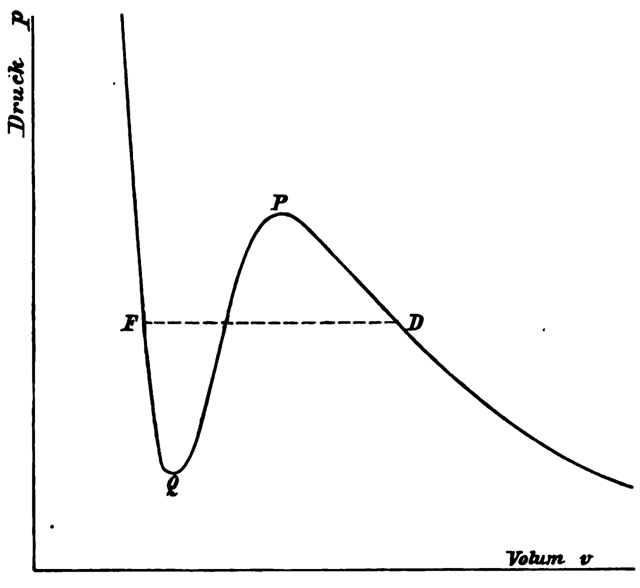



Fig. 6.

b) Die Konstanten, welche in dieser Beziehung vorkommen, ändern sich allmählich mit der Zusammensetzung des Gemisches.

Sogar die Flüssigkeitsspaltung erfordert keineswegs eine kompliziertere Form der Zustandsgleichung a), sondern kann vollständig durch eine geeignete Annahme über den in b) unbestimmt gelassenen Übergang erklärt werden.[1]

Obwohl wir hier diese Annahmen als Hypothese voranstellen, damit wir bei der Behandlung unseres Themas dieselbe gewissermaßen als Richtschnur im Auge behalten können, so sind dieselben doch eigentlich nichts mehr als eine kurze Zusammenfassung einer Menge von bisher mit Gemischen erhaltenen Erfahrungen.

Zur vorläufigen Bestätigung dieser Behauptung sei zunächst bemerkt, daß die Ergebnisse der Isothermenbeobachtungen im homogenen Zustande mit der obigen Annahme in Übereinstimmung sind, aber weitere Untersuchungen sind hier sehr erwünscht, da bisher nur sehr wenige dergleichen Bestimmungen ausgeführt worden sind. Wir kommen auf die Eigenschaften von Gemischen im homogenen Zustande in einem späteren Abschnitt bei der quantitativen Betrachtung derselben zurück.

---

[1] Daraus geht die Unrichtigkeit der diesbezüglichen von A. BLÜMCKE angestellten Betrachtungen hervor; Z. Physik. Chem. **6.** p. 153, 407 (1890); **8.** p. 554 (1891); **9.** p. 78, 323, 722 (1892).

Was die Spaltung in zwei Phasen anbetrifft, so schließt die Annahme a... ige wohlbekannte Tatsachen ein. Unterhalb einer gewissen Temperatur wird ... Zustand des Gemisches zwischen bestimmten Volumgrenzen im homogenen ...tande labil, genau wie bei einheitlichen Stoffen, und muß deshalb Spaltung in ... Schichten — Flüssigkeit und Dampf — stattfinden. Über die Frage, wie ...ltung geschehen wird, kann natürlich das Kontinuitätsprinzip nichts aussagen [completed]; gerade wie bei einheitlichen Stoffen müssen die Koexistenzbedingungen ...wendung der Thermodynamik hergeleitet werden: kinetische Betrachtungen sind nicht von genügender Allgemeinheit und reichen schon bei einheitlichen Stoffen zu dem Zwecke nicht aus.

Bei höheren Temperaturen verschwindet der labile Teil allmählich und ...d das Gemisch damit in allen Zuständen stabil.

Endlich erfolgt noch die weitere Tatsache, daß bei genügend großem Volum ...as Gemisch sich wie ein Gasgemisch verhalten, d. h. den gewöhnlichen Gasgesetzen gehorchen wird, gerade wie eine einfache Substanz.

Bevor wir zur Beschreibung der Koexistenzerscheinungen schreiten, werden wir im nächsten Abschnitt die thermodynamischen Gesetze herleiten, mit Hilfe deren uns eine viel bessere Einsicht in die fraglichen Erscheinungen gewährt wird.

## B. Thermodynamische Theorie von Gemischen.[1]

### Thermodynamisches Potential $\zeta$.

Wir leiten die thermodynamischen Gleichungen am einfachsten ab, indem wir von der GIBBSschen Funktion $\zeta$, dem thermodynamischen Potential, Gebrauch machen. Diese Funktion hat folgende Bedeutung:

$$\zeta = \varepsilon - \eta t + pv,$$

wo $\varepsilon$ und $\eta$ die Energie und Entropie bezeichnen derjenigen Menge des Gemisches, deren Volum durch $v$ vorgestellt wird. Durch Differentiation von $\zeta$ nach $p$ und $t$ leitet man unmittelbar folgende Beziehungen her:

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}\right)_t = v \qquad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial t}\right)_p = -\eta.$$

Das Potential eines homogenen Systems von bestimmter Zusammensetzung hängt, genau wie dessen Energie und Entropie, noch von dem thermischen und dynamischen Zustande ab, in dem sich dasselbe befindet. Wo nur gleichförmiger äußerer Druck und gleichförmige Temperatur vorausgesetzt werden, wird dieser Zustand vollständig durch zwei der drei Größen $p$, $t$ und $v$ bestimmt, und die obigen Gleichungen zeigen schon, daß man in diesem Falle der Einfachheit wegen $p$ und $t$ als die unabhängig Variabelen zu wählen hat. Außerdem ist das Potential noch Funktion der im System vorhandenen Massen. Besteht das System aus zwei oder mehr homogenen Phasen, so ist sein Potential einfach die Summe der Potentiale dieser Phasen. Deuten wir in der Folge die Komponenten des Gemisches, deren Zahl vorläufig nicht auf 2 beschränkt zu werden braucht, durch die Indizes $a$, $b$, u. s. w. an, und die Phasen durch die Indizes 1, 2, u. s. w.; es ist dann das thermodynamische Potential des ganzen Systems folgenderweise zu schreiben:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 \ldots,$$

[1] J. W. GIBBS, Thermod. Studien, passim. — J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II, wo der Verfasser seine früheren Arbeiten zusammengefaßt und ausgedehnt hat. — P. DUHEM, Dissolutions et Mélanges (Facultés de Lille) (1894), Traité Elém. de Chimie IV (1899).

wo das kapitale $Z$ sich auf die Gesamtmenge des Systems, resp. der Phasen bezieht. Die Größen $Z_1$ u. s. w. sind nach dem obigen Funktionen von $p$, $t$ und den Massen $m_a$, $m_b$ u. s. w., welche in jeder Phase enthalten sind.

## Herleitungen der Gleichgewichtsbedingungen.

Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Phasen lassen sich nun sogleich herleiten: die Funktion $\zeta$ hat nämlich die Eigenschaft, daß sie bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und unveränderten Gesamtmengen der das Gemisch bildenden Stoffe von selbst nur abnehmen kann und deshalb im Gleichgewichtszustande einen Minimumwert haben muß. Denken wir uns also bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eine kleine Menge, z. B. die Masseneinheit einer der Komponenten, z. B. der Komponente $a$, aus irgend einer Phase, z. B. der ersten, virtuell nach einer anderen, z. B. der zweiten, übergeführt, und schreiben die Bedingung hin, daß dadurch im Gleichgewichtszustande keine Änderung in $Z$ hervorgerufen werden kann, so haben wir einfach:

$$0 = \partial Z = -\frac{\partial Z_1}{\partial m_{a_1}} + \frac{\partial Z_2}{\partial m_{a_2}},$$

oder

$$\frac{\partial Z_1}{\partial m_{a_1}} = \frac{\partial Z_2}{\partial m_{a_2}}.$$

Die Differentiationen sind unter Konstanthaltung der übrigen Massen und von $p$ und $t$ auszuführen. Für jedes Paar von Phasen gibt es ebensoviele dergleichen Bedingungen, wie es Komponenten gibt. Da die Funktionen $Z$ von den Massen $m_a$, $m_b$, u. s. w., abhängen, so sieht es beim ersten Blick aus, als ob die hergeleiteten Gleichungen gewisse Bedingungen zwischen diesen die Phasen bildenden Gesamtmassen zum Ausdruck brächten: die Bedingungen können aber offenbar nur die Zusammensetzungen d. h. die relativen Verhältnisse der Massen, nicht die Totalmassen der Phasen enthalten. Auch aus den Gleichungen kann das herausgelesen werden, indem der Charakter der Funktionen $Z$ in Betracht gezogen wird; ändert man nämlich die Größen $m_a$, $m_b$, u. s. w. in einer homogenen Phase alle in demselben Verhältnis, so werden ihrer Natur nach die Größen $v$, $\varepsilon$, und $\eta$ und deshalb auch $Z$ in demselben Verhältnisse geändert: es sind deshalb die Größen $Z$ homogene Funktionen ersten Grades von den Massen und folglich die Größen $\frac{\partial Z}{\partial m}$ homogene Funktionen nullten Grades, oder aber nur abhängig von den Verhältnissen zwischen den Massen, d. h. von den Zusammensetzungen.

## Binäre Gemische.

Wir werden uns nun weiter auf den Fall zweier Komponenten beschränken; wir können dann unmittelbar eine der zwei Größen $x$ einführen, welche, wie wir oben sahen, die Zusammensetzung einer Phase in geeigneter Weise auszudrücken fähig sind.

1. Nehmen wir zuerst $x$ gleich dem Massenbruch und führen dementsprechend das Potential für eine konstante Masse, am einfachsten für die Masseneinheit, ein: diese Größe sei $\zeta$ genannt. Wir erhalten dann:

$$Z = (m_a + m_b)\zeta \text{ und } x = \frac{m_b}{m_a + m_b}$$

und daraus:

$$\frac{\partial Z}{\partial m_a} = \zeta + (m_a + m_b)\frac{\partial \zeta}{\partial m_a} = \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}$$

$$\frac{\partial Z}{\partial m_b} = \zeta + (m_a + m_b)\frac{\partial \zeta}{\partial m_b} = \zeta + (1 - x)\frac{\partial \zeta}{\partial x}$$

Gleichgewichtsbedingungen (p. 27) können jetzt folgenderweise geschrieben en:

$$\zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \zeta_2 - x_2\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} \quad \text{und} \quad \zeta_1 + (1 - x_1)\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \zeta_2 + (1 - x_2)\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2},$$

aus durch Subtraktion die einfachere Gleichung hervorgeht:

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2},$$

welche natürlich eine der vorigen Gleichungen ersetzen kann. Außerdem hat man noch die Bedingungen $p =$ konstant und $t =$ konstant, welche wohl nicht weiter begründet zu werden brauchen. Ähnliche Gleichungen gelten für jedes Paar Phasen im Gemisch.

2. Wenn $x$ den Molenbruch vorstellt, so soll das Potential einer konstanten Zahl von Molekülen, am einfachsten eines Moleküls, des Gemisches eingeführt und mit $\zeta$ bezeichnet werden. Es gelten dann die Beziehungen:

$$Z = \left(\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b}\right)\zeta \quad \text{und} \quad x = \frac{m_b}{M_b} : \left(\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b}\right)$$

und daher wie oben:

$$\frac{\partial Z}{\partial m_a} = \frac{1}{M_a}\left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right) \quad \text{und} \quad \frac{\partial Z}{\partial m_b} = \frac{1}{M_b}\left\{\zeta + (1 - x)\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right\}$$

Führt man diese Werte in die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen ein, so erhält man also genau dieselben Gleichungen wie im ersten Fall.

## Graphische Darstellung von $\zeta$.

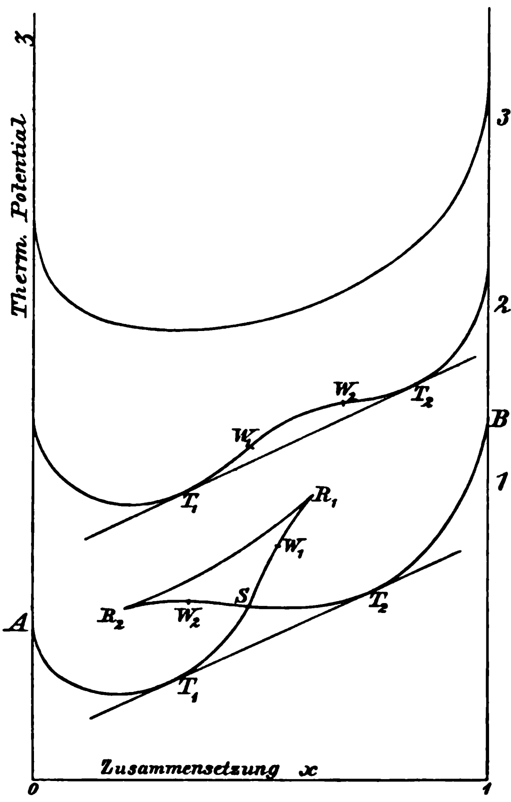
In beiden Fällen erhalten wir also die Bedingungen:

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_{1pt}} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_{2pt}} \quad \text{und} \quad \zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_{1pt}} = \zeta_2 - x_2\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_{2pt}};$$

dieselben sind einer einfachen geometrischen Deutung fähig: denkt man sich nämlich $\zeta$ als Funktion von $x$ bei konstanter Temperatur und Druck durch eine kontinuierliche Kurve vorgestellt, so sagt die erstere Gleichung aus, daß in denjenigen Punkten, welche koexistierende Phasen vorstellen, die Tangenten parallel sind, und die zweite Gleichung drückt dann noch die Tatsache aus, daß die beiden Tangenten eine gleiche Strecke von der $\zeta$-Achse abschneiden: es müssen also die Tangenten zusammenfallen, oder anders ausgedrückt: die beiden Punkte haben eine gemeinsame Tangente. Die Figur 7 gibt die Gestalt der $\zeta x_{pt}$-Kurve in einigen Fällen wieder:[1] die Kurven 1 und 2 gelten unter solchen Umständen, wo sich ein Gemisch in Flüssigkeit und Dampf spalten wird; Kurve 1 gilt, wenn Temperatur und Druck

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. v. Wet. Amst. 22. Feb. 1902.

in ziemlicher Entfernung unterhalb der kritischen Größen liegen; Kurve 2 stellt die Verhältnisse in größerer Nähe des kritischen Punktes dar; Kurve 3 gilt oberhalb desselben und auch unterhalb der kritischen Temperatur bei niedrigem




Figur 7.

Drucke, also im allgemeinen wo nur homogene Zustände möglich sind. Letztere Kurve ist nach unten konvex und es kann also keine Doppeltangente angelegt werden. Auf den beiden anderen Kurven werden die koexistierenden Phasen bei $T_1$ und $T_2$ liegen.

## Stabilitätsbedingungen.

Die Stabilitätsbedingungen sind zweifacher Art: erstens soll $\frac{\partial p}{\partial v_t} < 0$ oder $\frac{\partial v}{\partial p_t} < 0$ oder $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2_t} < 0$ sein; ebenso muß $\frac{\partial \eta}{\partial t_p} > 0$ oder $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2_p} < 0$. Damit sind die fraglichen Bedingungen mit Hinsicht auf Änderungen des Druckes oder der Temperatur erledigt. Zweitens gibt es noch eine Bedingung, welche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gelten muß: im allgemeinen ist nämlich Bedingung, daß das Potential im gegebenen Zustande ein Minimum sei. Wenden wir dieselbe zuerst auf eine einzige Phase $P$ an (Figur 8); es fragt sich dann, ob durch Spaltung derselben in zwei neue benachbarte Phasen $Q$ und $R$ ohne Änderung des Druckes oder der Temperatur eine Verminderung des Gesamtpotentials herbeigeführt werden kann oder nicht: im ersteren Falle wird

paltung tatsächlich stattfinden. Nennen wir das Gesamtpotential, berechnet pro sseneinheit, $\zeta$, so gilt im Falle, wo sich zwei Phasen vorfinden, die Gleichung:

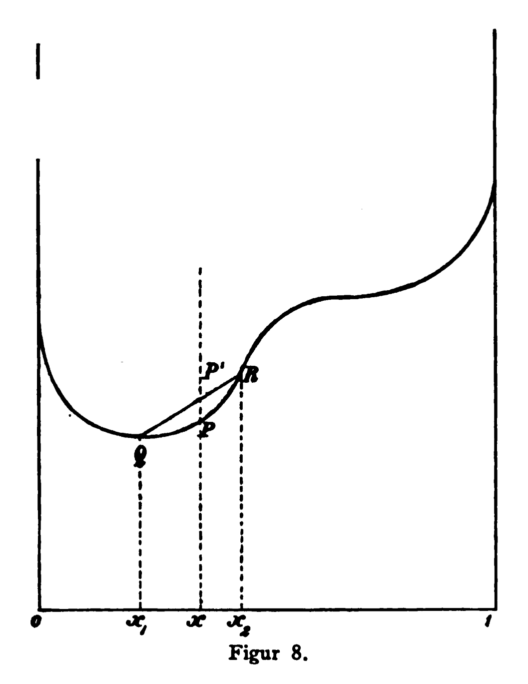
$$(m_1 + m_2)\zeta = \zeta_1 m_1 + \zeta_2 m_2,$$

end auch nach p. 22:

$$(m_1 + m_2)x = m_1 x_1 + m_2 x_2.$$

Wie man leicht einsieht, drücken diese Gleichungen die Tatsache aus, daß mittlere Potential eines in zwei Phasen gespaltenen Gemisches durch denjenigen Punkt $P'$ der die beiden Phasen verbindenden geraden Linie vorgestellt wird, welcher mit $P$ in der nämlichen vertikalen Linie liegt. Es liegt nun dieser Punkt $P'$ oberhalb oder unterhalb des Punktes $P$, je nachdem die $\zeta$-Kurve im letzteren Punkte nach unten konvex oder konkav ist, oder wie es auch ausgedrückt werden kann, je nachdem die Tangente zur Kurve im fraglichen Punkte $P$ unterhalb oder oberhalb der Kurve liegt. Im ersteren Falle ist nun nach obigem die Phase stabil, im letzteren Falle labil. Algebraisch lautet diese Bedingung für die Stabilität der Phase $P$ bekanntlich:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} (p \text{ und } t = \text{konstant}) > 0.$$



Figur 8.

Im Falle eines Zwei-Phasen-Gleichgewichts soll natürlich die nämliche Bedingung für beide Phasen erfüllt sein, d. h. die Doppeltangente soll in beiden Berührungspunkten unterhalb der Kurve liegen.

Der Übergang zwischen stabil und labil findet augenscheinlich in den Wendepunkten $W_1$ und $W_2$ der Kurve, wo $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ ist, statt (Figur 7): zwischen denselben ist der Zustand labil, jenseits $W_1$ und $W_2$ ist eine homogene Phase als stabil zu betrachten. Im letzteren Falle kann aber die Tangente die Kurve noch in einem anderen Punkte schneiden und dadurch der Zustand doch wieder, relativ zu in endlicher Entfernung liegenden Phasen, nicht stabil sein: die Figur zeigt nun, daß dieser Fall zwischen $T_1$ und $W_1$, resp. $T_2$ und $W_2$ eintritt: dort ist eine homogene Phase, obwohl in sich selbst betrachtet vollkommen stabil, doch mit Rücksicht auf eine mögliche Spaltung in die Phasen $T_1$ und $T_2$ labil: hier nennt man den Zustand nach Ostwald metastabil. Jenseits $T_1$ und $T_2$ ist der Zustand absolut stabil. Aus dem vorhergehenden wissen wir bereits, daß metastabile Zustände tatsächlich verwirklicht werden können. Auf die nähere Betrachtung der $\zeta x$-Kurven wollen wir erst später bei der Theorie von ternären Gemischen etwas näher eingehen.

## Berechnung von $\zeta$ aus homogenen Beobachtungen.

Wäre die Zustandsgleichung für die fraglichen Gemische bekannt, so könnte mit Hilfe derselben die Funktion $\zeta$ vollständig berechnet werden und könnten dann auch mittels der obigen Bedingungsgleichungen die koexistierenden Phasen, ihren

Zusammensetzungen und Volumen nach, bestimmt werden: wir wissen aber schon, daß in dieser Weise keine genügende Allgemeinheit zu erzielen ist; wir kommen auf diese Methode noch näher zurück. Zeigen wir an dieser Stelle nur noch, daß das Gleichgewicht tatsächlich durch die gefundenen Gleichungen vollständig bestimmt ist. Im Falle zweier Phasen gibt es nämlich sechs unbekannte Größen: den Druck $p$, die Temperatur $t$, und die Gehalte und Volume der beiden Phasen $x_1$, $x_2$, $v_1$ und $v_2$. Der Zustandsgleichung zufolge bestehen zwischen diesen Größen zwei Beziehungen, eine zwischen $p$, $t$, $x_1$ und $v_1$, und eine zwischen $p$, $t$, $x_2$ und $v_2$. Außerdem hat man die obigen Gleichgewichtsbedingungen d. h. im ganzen vier Gleichungen zwischen den sechs Größen; es sind deshalb je vier der sechs Größen als bekannte Funktionen der zwei übrigbleibenden zu betrachten. Sind z. B. Temperatur und Druck gegeben, so sind die Dichten und Gehalte beider Phasen durch die Gleichungen vollständig bestimmt.

Das Problem kann natürlich auch graphisch behandelt werden: ist die Zustandsgleichung gegeben, so kann man, wie oben erwähnt wurde, das thermodynamische Potential als eine bekannte Funktion von $p$, $t$ und $x$ ansehen. Mittels dieser Funktion läßt sich, für irgend welche Werte von $p$ und $t$, $\zeta$ als Funktion von $x$ durch eine Kurve darstellen (Figur 7 und 8); diese Kurve kann entweder ohne Wendepunkte verlaufen, in welchem Falle eine Doppeltangente nicht gezogen werden kann und daher keine koexistierenden Phasen auftreten können, oder die Form der Kurve ist derjenigen der Kurven 1 oder 2 in der Figur 7 ähnlich, und die Doppeltangente erlaubt uns dann, die zwei Phasen aufzufinden.

## $\zeta$-Flächen.

Gerade wie die früher besprochenen Kurven zu Flächen vereinigt werden konnten, kann das auch mit den thermodynamischen Kurven geschehen: im obigen Falle z. B. kann man eine Serie von $\zeta$, $x$-Kurven, welche derselben Temperatur aber verschiedenen Drucken zugehören, oder umgekehrt demselben Drucke aber verschiedenen Temperaturen, zusammenstellen und die Konstruktion einer $\zeta x p$($t$ konst.)- oder $\zeta x t$($p$ konst.)-Fläche ausführen. Auf diesen Flächen können die oben gefundenen Berührungspunkte, welche die koexistierenden Phasen angeben, durch eine Kurve vereinigt werden: eine dergleiche Kurve ist nun einfach eine Grenzkurve und die Projektionen derselben auf die $px$-, resp. $tx$-Ebene bilden nichts als die früher betrachteten $px$($t$ konst.)- und $tx$($p$ konst.)-Grenzkurven.

## Freie Energie $\psi$. Gleichgewichtsbedingungen.

Es ist unnötig auf die Eigenschaften dieser Flächen näher einzugehen, da dieselben doch keine wesentliche Vereinfachung oder bessere Einsicht in die Eigenschaften der Gemische gewähren. Es ist namentlich als ein Nachteil dieser Flächen zu betrachten, daß das Volum nur indirekt als Differentialquotient $\frac{\partial \zeta}{\partial p}$ auftritt. Unser Hauptziel bei der Anwendung einer thermodynamischen Fläche ist das Klarlegen der Eigenschaften von koexistierenden Phasen, und wie wir schon früher (p. 22) bemerkten, ist dazu die $vx$-Figur von spezieller Bedeutung. Eine thermodynamische Fläche, welche mit der $vx$-Figur assoziiert ist, wäre also ein großer Gewinn. Eine solche Fläche erhält man nun in der Tat, wenn man anstatt der $\zeta$-Funktion die $\psi$-Funktion, d. h. die sogenannte „Freie Energie" betrachtet. Diese Funktion hat bekanntlich[1] die Bedeutung $\psi = \varepsilon - \eta t$, woraus unmittelbar die nachfolgenden Beziehungen hergeleitet werden können:

[1] Vergl. H. v. HELMHOLTZ: Vorlesungen VI, Theorie der Wärme. p. 268; W. NERNST: Theoret. Chem. (4. Aufl. p. 29); W. OSTWALD, Lehrb. d. Allgem. Chem. II (2). p. 121.

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{tx} = -p \qquad \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{vx} = -\eta.$$

; freie Energie muß also für Gemische als Funktion von $t$, $v$, und $x$ aufge-
t werden.[1] Sie hat die Eigenschaft, daß bei konstant gehaltener Temperatur
unverändertem Gesamtvolum ihr Wert von selbst nur abnehmen kann und
ls dieser Eigenschaft können die Gleichgewichtsbedingungen, in einer ähn-
ı Weise wie oben, hergeleitet werden; die Herleitung gestaltet sich aber
:her, indem wir von den $\zeta$-Bedingungen Gebrauch machen. Es ist nämlich
$\zeta = \psi + pv$,

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x_{pt}} = \frac{\partial \psi}{\partial x_{pt}} + p\frac{\partial v}{\partial x_{pt}} = \frac{\partial \psi}{\partial x_{vt}} + \frac{\partial \psi}{\partial v_{xt}}\frac{\partial v}{\partial x_{pt}} + p\frac{\partial v}{\partial x_{pt}} = \frac{\partial \psi}{\partial x_{vt}}$$

d man findet also unmittelbar durch Substitution die folgenden Bedingungen:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial x_{1vt}} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x_{2vt}}$$

und:

$$\psi_1 - v_1\frac{\partial \psi_1}{\partial v_{1xt}} - x_1\frac{\partial \psi_1}{\partial x_{1vt}} = \psi_2 - v_2\frac{\partial \psi_2}{\partial v_{2xt}} - x_2\frac{\partial \psi_2}{\partial x_{2vt}}$$

und außerdem $\frac{\partial \psi_1}{\partial v_{1xt}} = \frac{\partial \psi_2}{\partial v_{2xt}}$ und $t_1 = t_2$.

## $\psi x v$-Fläche.

Die obigen mittels der freien Energie ausgedrückten Gleichgewichtsbedingungen sind wieder einer einfachen geometrischen Deutung fähig; denkt man ı nämlich eine Fläche konstruiert mit $\psi$, $v$ und $x$ als Koordinaten, so müssen ıkte, welche koexistierende Phasen angeben, eine gemeinsame Berührungsebene besitzen: die Gleichheit von $\frac{\partial \psi}{\partial v}$ und $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ bedeutet nämlich, daß die Tangentialebenen in den beiden Punkten parallel sind, und die dritte Gleichung sagt aus, daß dieselben eine gleiche Strecke von der $\psi$-Achse abschneiden: dann müssen die Ebenen aber offenbar zusammenfallen.

## Stabilitätsbedingungen.

Für die Stabilität einer Phase ist notwendig, daß jede durch den entsprechenden Punkt der Fläche, der $\psi$-Achse parallel gelegte Ebene eine Schnittkurve liefert, welche nach unten konvex ist: sonst könnte die freie Energie sich durch Spaltung der Phase vermindern. Nennt man die Richtung der Schnittlinie einer solchen Ebene mit der $vx$-Ebene $l$ und den Winkel zwischen $l$ und der $x$-Achse $\alpha$, so ist die analytische Form der fraglichen Bedingung, daß $\frac{\partial^2 \psi}{\partial l^2}$ positiv sei, unabhängig von $\alpha$. Nun ist:

$$\frac{\partial \psi}{\partial l} = \frac{\partial \psi}{\partial x}\cos\alpha + \frac{\partial \psi}{\partial v}\sin\alpha$$

und weiter:

---

[1] Diese Methode wurde von VAN DER WAALS in seiner Theorie angewandt: Kontinuität II passim.

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial l^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\cos^2\alpha + 2\,\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\cos\alpha\sin\alpha + \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\sin^2\alpha \quad .$$

Dieser Ausdruck ist nach einer bekannten Regel für jeden möglichen Wert von $\alpha$ positiv, falls

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\,\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2 > 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} > 0,\ \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} > 0 \quad .$$

Die nämlichen Bedingungen lassen sich auch aus der oben für $\zeta$ hergeleiteten Gleichung erhalten: es ist nämlich:

$$\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_{pt}} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2_{vt}} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v_t}\,\frac{\partial v}{\partial x_{pt}} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\,\frac{\dfrac{\partial p}{\partial x_{vt}}}{\dfrac{\partial p}{\partial v_{xt}}} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\dfrac{\partial^2\psi}{\partial x\partial v}\right)^2}{\dfrac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}$$

und es entscheidet das Vorzeichen dieses Ausdruckes über die Stabilität: das führt aber zu den gleichen Bedingungen. Natürlich gilt auch noch die Gleichung $\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} < 0$.

Die Stabilitätsbedingung kann auch so ausgedrückt werden, daß die Berührungsebene im Berührungspunkte ganz unterhalb der Fläche liegen muß. Eine Phase wird wieder in metastabilem Gleichgewicht sich befinden, falls die Stabilitätsbedingung erfüllt ist, aber die Berührungsebene die Fläche noch irgendwo in einiger Entfernung vom Berührungspunkte durchschneidet.

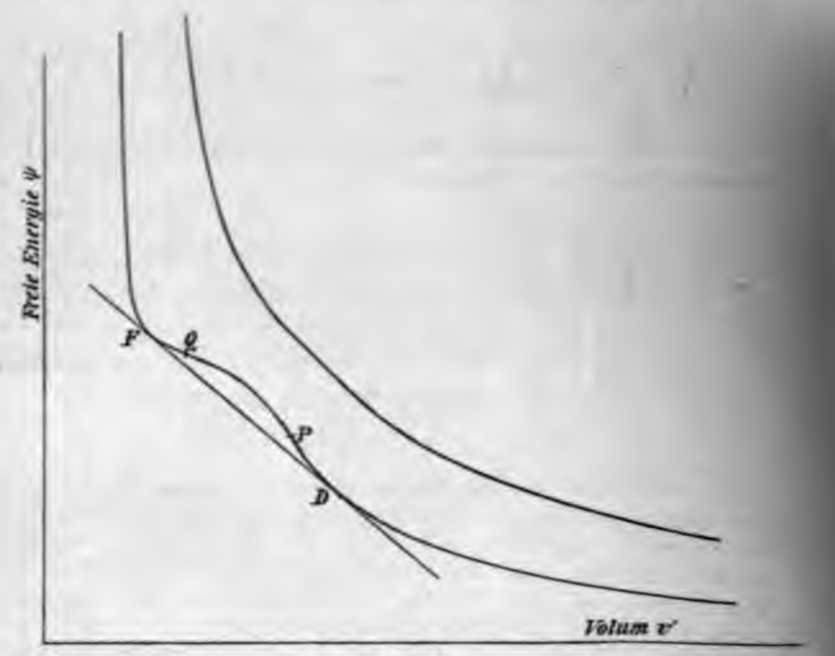
## $\psi v$-Kurven.

Damit wir eine ungefähre Vorstellung von der Gestalt der $\psi$-Fläche erhalten mögen, betrachten wir zunächst die Schnittkurve der Fläche mit einer Ebene parallel der $\psi v$-Koordinatenebene, d. h. die gegenseitige Abhängigkeit von $\psi$ und $v$ für ein bestimmtes Gemisch ($x =$ konstant). Die Gestalt dieser Schnittkurve erhält man, indem man von der Zustandsgleichung Gebrauch macht, welche jedenfalls qualitativ den wirklichen Verhältnissen vollständig entspricht (Abschnitt V). Substituiert man in die Gleichung $\frac{\partial\psi}{\partial v_{tx}} = -p$ den Wert, welcher nach der Zustandsgleichung dem Druck zukommt, und integriert, so erhält man eine Beziehung zwischen $\psi$ und $v$, welche der in Figur 9 gezogenen Kurve entspricht.[1] Die obere Kurve gilt für eine relativ hohe Temperatur, wo keine Spaltung in Phasen mehr stattfindet: die Kurve verläuft regelmäßig ohne Einbuchtung und ist durchaus konvex nach unten. Die zweite Kurve gilt für eine Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur: dieselbe ist teilweise konkav und es läßt sich an sie eine Doppeltangente ziehen; änderte sich der Gehalt eines Gemisches bei der Kondensation nicht, wie es tatsächlich für gewisse Gemische der Fall ist und immer für einheitliche Stoffe zutrifft, so würde die Doppeltangente in der Tat die Gehalte der koexistierenden Phasen $D$ und $F$ ergeben; ist nämlich $x_1 = x_2$, so reduziert sich die letzte Gleichgewichtsbedingung auf:

$$\psi - v_1\,\frac{\partial\psi}{\partial v_1} = \psi_2 - v_2\,\frac{\partial\psi}{\partial v_2}$$

[1] J. D. van der Waals, Kontinuität II. p. 5.

und diese Gleichung, kombiniert mit der anderen, welche die Gleichheit von $\frac{\partial\psi}{\partial v} = -p$ ausdrückt, liefert den Beweis für den fraglichen Satz.




Figur 9.

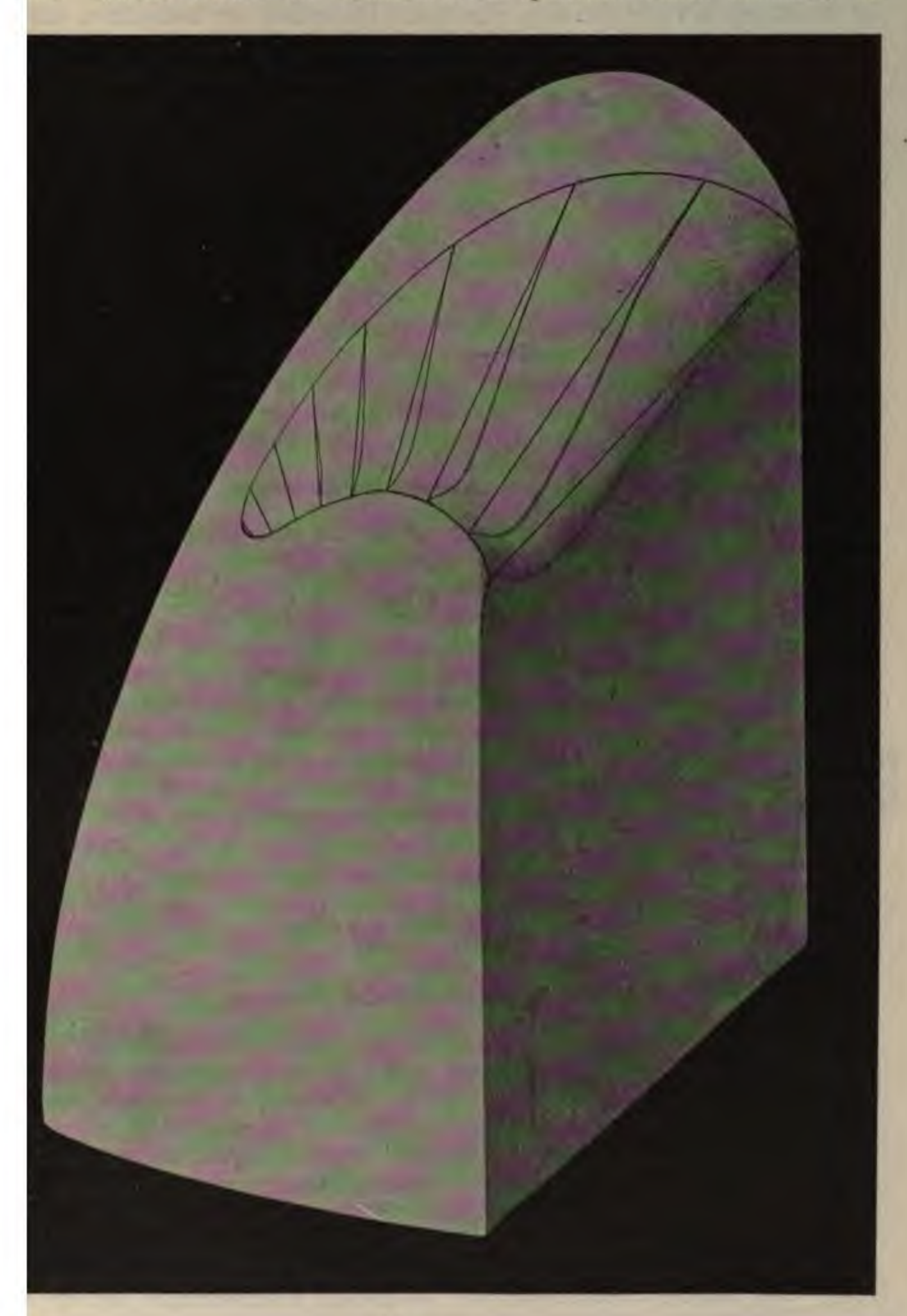
Die Grenze zwischen stabil und labil liegt dort, wo die Kurve Wendepunkte ($P$ und $Q$) hat, wo also die Bedingung $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = 0$ gilt; diese Punkte entsprechen den höchsten und niedrigsten Punkten auf der theoretischen Isotherme in der $pv$-Figur (Figur 6): dort ist nämlich $\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} = 0$.

## Gestalt der $\psi$-Fläche.

Im allgemeinen sind aber die Gehalte des koexistierenden Dampfes und der Flüssigkeit ungleich und es soll dann von der $\psi$-Fläche Gebrauch gemacht werden. Die ungefähre Gestalt derselben ergibt sich nun, indem man eine Reihe von $\psi v$-Kurven nach $x$ zusammengestellt und durch eine Fläche vereinigt denkt; bei relativ hoher Temperatur ist dann offenbar diese Fläche, wie die Schnittkurven selbst, nach unten konvex, bei niedriger Temperatur dagegen, wo die Schnittkurven eine Einbuchtung aufweisen, wird auch die Fläche eine dementsprechende Biegung, eine sogenannte Falte, zeigen und wird sich deshalb die Möglichkeit einer Doppelberührungsebene ergeben, Figur 10.[1] Legt man eine solche Ebene an die Falte der Fläche heran und läßt sie über dieselbe hinrollen, so bildet die Kombination der Berührungspunkte eine doppelte Linie, welche auf die $vx$-Ebene projektiert, die vorher erwähnte $vx(t=\text{konstant})$-Grenzkurve bildet; die

[1] Von H. KAMERLINGH ONNES nach Isothermenbestimmungen des Verfassers für Gemische von Kohlensäure und Methylchlorid modelliert: Comm. Phys. Lab. Leiden. No. 59A (1900). Die $\psi$-Achse läuft von oben nach unten. Näheres im V. Abschnitt.

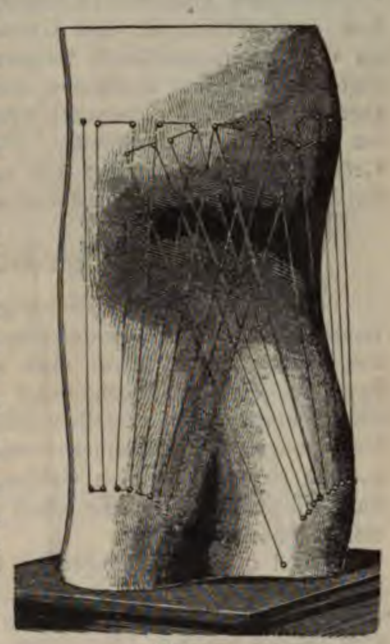
ımengehörigen Berührungspunkte werden die Konnoden und die Grenz-
: auf der Fläche dementsprechend die konnodale oder binodale Linie
ınt. Welche Gestalt die Grenzkurve in speziellen Fällen annimmt, be-



Figur 10.

ıen wir später. Bemerken wir jetzt nur, daß die Grenzkurve an einer Seite
ossen sein kann, indem die zwei zusammengehörigen Berührungspunkte
einander nähern und endlich zusammenfallen: ein Punkt, wo dieses statt-

Berührungspunkt zu achten, auf der Falte fortrollen lassen (siehe Figur 11); dann wird aber offenbar der Zustand der schon vorhandenen Phasen metastabil und später labil. Diese Art von Metastabilität kommt bei einheitlichen Stoffen nicht vor, weil dort nur eine Flüssigkeit möglich ist. Bei einheitlichen Stoffen kommt also nur der Fall vor, daß die Spaltung einer Phase in zwei andere ausbleibt, bei Gemischen besteht außerdem noch die Möglichkeit, daß schon zwei Phasen vorhanden sind, und dann die Bildung der dritten sich verzögert. Gemische haben demzufolge metastabile und labile Grenzkurven, und es gibt sogar Fälle, in denen Falten angenommen werden müssen, welche innerhalb einer zweiten Falte liegen und deshalb in ihrem ganzen Umfang metastabil und labil sind. Es versteht sich, daß, gerade wie bei einheitlichen Stoffen, die labilen Phasen niemals und die metastabilen Phasen nur ausnahmsweise zu verwirklichen sein werden: aber dennoch hat die Betrachtung jener Zustände erhebliche Bedeutung; es braucht hier nur nochmals erinnert zu werden, in wie großem Maße die Einsicht in die Eigenschaften einheitlicher Substanzen durch die zuerst von JAMES THOMSON angestellten Betrachtungen über die Kontinuität der stabilen und labilen Zustände gefördert worden ist, und an der Wichtigkeit ähnlicher Betrachtungen bei Gemischen wird dann nicht mehr gezweifelt werden können. Für den Zweck dieser Untersuchungen bildet die $\psi$-Fläche ein unentbehrliches Hilfsmittel, und es lassen sich die mit Hilfe derselben aufgefundenen und analysierten Grenzkurven leicht in die $vx$-Figur und dann auch in die anderen Figuren übertragen. Für ausführliche Betrachtungen der $\psi$-Fläche selbst haben wir keinen Raum zur Verfügung, aber in einigen speziellen Fällen werden wir auf den Charakter der Grenzkurven im nicht stabilen Teile hinzuweisen haben.[1]



Figur 11.

Die obigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, in wie relativ einfacher und übersichtlicher Weise sich alle Koexistenzerscheinungen bei bestimmter Temperatur mittels der $\psi$-Fläche darstellen lassen. Um den Einfluß der Temperatur zu untersuchen, müssen die Modifikationen, welchen die Falten bei Temperaturänderungen unterliegen, erforscht werden. Es ist gewissermaßen als ein Nachteil zu betrachten, daß der Druck durch die Fläche nur indirekt als $-\frac{\partial \psi}{\partial v}$ dargestellt wird, aber es wurde schon früher hervorgehoben, daß bei der Betrachtung der Kondensationserscheinungen der Druck eher entbehrt werden kann als das Volum oder der Gehalt. Überdies kann der Wert des Druckes noch im großen und ganzen angegeben werden, indem die Drucklinien ($p =$ konstant) auf der Fläche und in der Projektion, d. h. in der $vx$-Figur, gezeichnet werden.

## Konstruktion der $\psi$-Fläche aus homogenen Beobachtungen.

Im obigen war zunächst nur von der Bedeutung der $\psi$-Fläche bei der theoretischen Betrachtung der Kondensationserscheinungen die Rede: dieselbe könnte aber auch praktisch verwendet werden, um aus Isothermenbestimmungen

[1] Für die Theorie der $\psi$-Fläche und der Falten im allgemeinen siehe D. J. KORTEWEG, Arch. Néerl. **24**. p. 57, 295 (1890).

…en d… …stierenden Phasen herzuleiten. Erstere würden nämlich … …ungen zwischen $p$, $v$, $t$ und $x$ kennen lehren und es könnte dann mit … …ser die freie Energie berechnet und die Fläche für verschiedene Temperatu… …struiert werden; die gesuchten koexistierenden Phasen werden dann mit… …er Doppelberührungsebene erhalten. Eine dergleiche Untersuchung deckt s… …kommen mit der Methode, um bei einheitlichen Stoffen aus Isothermenb… …ungen den Dampfdruck und die Dichtigkeiten von Dampf und Flüssig… …ttels des Kriteriums-MAXWELL-CLAUSIUS herzuleiten. Große Genauigkeit … …i dergleichen Untersuchungen natürlich nicht erwartet werden und die E… …isse der Methode könnten höchstens zur Bestätigung auf Grund von dire… Experimenten erhaltener Resultate dienen. Der Hauptgrund dieser Ungenau… keit liegt offenbar in dem Umstand, daß die Isothermenbestimmungen nur b… an den Sättigungszustand fortgesetzt werden können, und deshalb der vollst… dige Verlauf einer Isotherme nur mittels einer gewaltigen Interpolation hyp… thetischen Charakters erhalten werden kann, und doch ist die Kenntnis derselb… für die Methode notwendig. Für die tatsächliche Bestimmung der fraglich… Größen wird man immer die unmittelbare Beobachtung und die Interpola… zwischen experimentell bestimmten Punkten vorziehen.

## Differentialbeziehungen $ptx$.

Aus dem vorhergehenden geht genügend hervor, daß die $\zeta$- und $\psi$-Funktionen nur verwendet werden können, falls ihr Wert aus Isothermenbestimmungen hergeleitet werden kann: auch die Gleichgewichtsbedingungen (p. 28 und 3…) enthalten die Funktionen selbst und können deshalb im allgemeinen nur verwertet werden, falls dieselben bekannt sind. Es können aber aus den genannten Bedingungen Differentialbeziehungen hergeleitet werden, welche sich den experimentell zu bestimmenden Größen viel näher anschließen, und deshalb auch bei nicht vollständiger Bekanntschaft mit der Zustandsgleichung wichtige Schlüsse zu ziehen erlauben.

Um diese Beziehungen zu finden, betrachten wir zwei benachbarte Gleichgewichtszustände: in beiden gelten die oben gefundenen Gleichungen. Wenden wir dieselben auf beide Zustände an, dann können wir durch Subtraktion neue Gleichungen erhalten, in welchen nur die Differentialquotienten der Funktionen $\zeta$ oder $\psi$ vorkommen, nicht diese Funktionen selbst. Nehmen wir zuerst die $\zeta$-Gleichungen. Es gelten dann die zwei Gleichungen:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta}{\partial x_2} \quad \text{und} \quad \left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2$$

in beiden benachbarten Zuständen und deshalb auch die Differentialgleichungen:

$$\left(d\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(d\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_2 \quad \text{und} \quad \left\{d\left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)\right\}_1 = \left\{d\left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)\right\}_2 \ .$$

Entwickeln wir die zweite Gleichung und beachten, daß

$$d\zeta = v\,dp - \eta\,dt + \frac{\partial \zeta}{\partial x_{pt}}\,dx \quad ,$$

so ergibt sich:

$$v_1\,dp - \eta_1\,dt - x_1\,d\frac{\partial \zeta}{\partial x} = v_2\,dp - \eta_2\,dt - x_2\,d\frac{\partial \zeta}{\partial x} \quad ,$$

wo, der ersten Gleichung zufolge, das letzte Glied auf beiden Seiten entweder auf die erste oder auf die zweite Phase bezogen werden kann. Für die erste Phase erhält man also z. B.:

$$(v_2 - v_1)dp - (\eta_2 - \eta_1)dt - (x_2 - x_1)\left(d\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)_1 = 0 \quad .$$

Da

$$d\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial p}dp + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial t}dt + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}dx = \frac{\partial v}{\partial x_{pt}}dp - \frac{\partial \eta}{\partial x_{pt}}dt + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}dx \quad ,$$

so nimmt die Gleichung schließlich folgende Gestalt an:

$$\left\{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1pt}}\right\}dp - \left\{\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_{1pt}}\right\}dt - (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^{\,2}}dx_1 = 0,$$ [1]

und ebenso für die zweite Phase:

$$\left\{v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\frac{\partial v_2}{\partial x_{2pt}}\right\}dp - \left\{\eta_1 - \eta_2 - (x_1 - x_2)\frac{\partial \eta_2}{\partial x_{2pt}}\right\}dt - (x_1 - x_2)\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^{\,2}}dx_2 = 0.$$

Hierin bedeuten nun $dp$, $dt$ und $dx$ die zusammengehörigen Änderungen von Druck, Temperatur und Zusammensetzung, wenn man von einem bestimmten Gleichgewichtszustande zwischen zwei Phasen nach einem unendlich nahen anderen Gleichgewichtszustande fortschreitet; setzt man in dieser Gleichung je eine der drei Differentialen gleich null, so liefert dieselbe das Verhältnis zwischen den zwei übrigbleibenden Differentialen, also den Wert von $\frac{dp}{dt}$ ($x$ = konstant), $\frac{dp}{dx}$ ($t$ = konstant) und $\frac{dt}{dx}$ ($p$ = konstant), d. h. die Richtungen der Grenzkurven in den $pt$-, $px$- und $tx$-Figuren.

Die Koeffizienten von $dp$ und $dt$ haben eine ziemlich einfache physikalische Bedeutung: Es sei $x$ der Massenbruch; wir nennen die Massen der Phasen wie früher $m_1$ und $m_2$, und es werde angenommen, daß die Masse der zweiten Phase $m_2$ sehr klein im Verhältnis zu $m_1$ sei. Denken wir uns nun die ganze zweite Phase isothermisch in der ersten Phase aufgelöst und den Druck dabei konstant erhalten; der neue Zustand ist dann natürlich nicht mehr ein Sättigungszustand. Es sei der Gehalt der Phase nach der Mischung $x_1'$; dann ist offenbar:

$$(m_1 + m_2)x_1' = m_1 x_1 + m_2 x_2 \quad ,$$

woraus:

$$x_1' - x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}(x_2 - x_1) \quad .$$

Nach der gemachten Voraussetzung ist diese Änderung in der Zusammensetzung sehr klein; die Änderungen, welche das Volumen und die Entropie des Gemisches durch die gedachte Mengung erfahren, ergeben sich nun auch sofort. Das Volum der Masseneinheit $v_1'$ ist z. B.:

$$v_1' = v_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}(x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1pt}} + \ldots\ldots,$$

und das Gesamtvolum:

$$(m_1 + m_2)v_1' = (m_1 + m_2)v_1 + m_2(x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1pt}} + \ldots\ldots,$$

[1] Eine dergleichen vollständige Differentialbeziehung kommt zuerst bei DUHEM (Facultés de Lille, III, No. 13. p. 53 [1894]) vor; in der VAN DER WAALSschen Abhandlung (1890) stehen zunächst nur Beziehungen für konstante Temperatur.

liche Volum gleich $m_1 v_1 + m_2 v_2$ war. Die Volum…

$$-(m_1 + m_2)v_1' = m_2(v_2 - v_1) - m_2(x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1pt}} \ldots\ldots$$

verschwinden, falls $m_2$ unendlich klein gegen $m_1$ angen…

also gefunden, daß der Ausdruck $v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_1}$

ng pro Masseneinheit vorstellt, wenn die zweite Phase …

…ratur und konstantem Druck in der unendlich groß gedacht…

Genau dasselbe Resultat wird man erhalten, wenn …

…tet, mit der alleinigen Änderung von Masseneinheit in M…

Die physikalische Bedeutung des Koeffizienten von $dt$ wird in vollk… analoger Weise erhalten und kann unmittelbar angegeben werden: es ist nä… der fragliche Ausdruck $\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_{1pt}}$, die Entropieverminderung … der gedachten Auflösung oder nach der Bedeutung von Entropie: die dabei e… wickelte Wärme, dividiert durch die absolute Temperatur.

Führen wir zur Abkürzung im Anschluß an VAN DER WAALS sachge… Symbole für die betrachteten Koeffizienten ein; es sei

$$v_{21} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1pt}}, \qquad v_{12} = (v_1 - v_2) - (x_1 - x_2)\frac{\partial v_2}{\partial x_{2pt}}$$

$$= \frac{1}{t} \qquad = \eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_{1pt}}, \quad \eta_{12} = \frac{1}{t} w_{12} = (\eta_1 - \eta_2) - (x_1 - x_2)\frac{\partial \eta_2}{\partial x_{2pt}}$$

nehmen dann folgende Gestalt an:

$$v_{21}\,dp - w_{21}\frac{1}{t}\,dt - (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\,dx_1 = 0$$

weite Phase

$$v_{12}\,dp - w_{12}\frac{1}{t}\,dt - (x_1 - x_2)\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}\,dx_2 = 0 \quad .$$

Diese Gleichungen gelten, wie wir hier nochmals erinnern, sowohl für Masseneinheiten wie für Moleneinheiten.

Von den mannigfaltigen Schlüssen, welche aus diesen Gleichungen gezogen werden können, werden wir in der Folge fortwährend Gebrauch machen: es kommt bei den Anwendungen hauptsächlich auf das Vorzeichen der Koeffizienten an: es wurde schon früher (p. 30) bewiesen, daß der Koeffizient von $dx$, nämlich $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$, für stabile Phasen jedenfalls positiv ist; das Vorzeichen von $dp$ hängt davon ab, ob bei Mischung der zweiten mit der ersten Phase Volumvermehrung stattfindet. Hat man es z. B. mit einer Flüssigkeit 1 und deren Dampf 2 in einiger Entfernung vom kritischen Punkte zu tun, so sind $v_1$ und $\frac{\partial v_1}{\partial x_1}$ zu vernachlässigen und ist also $v_{21} = v_2 =$ positiv. Umgekehrt ist in diesem Falle $v_{12}$ negativ (p. 47).

Die Wärmetönung bei den gedachten Mengungen bestimmt das Vorzeichen des zweiten Gliedes. Außerhalb der kritischen Gegend ist $w_{21}$ offenbar positiv und $w_{12}$ negativ. Diese Größen sind nämlich von derselben Natur wie die latente Wärme bei einheitlichen Stoffen, aber sie lassen sich nicht in so einfacher Weise bestimmen, außer in jenen speziellen Fällen, wo das Gemisch sich bei

…r Kondensation wie eine einheitliche Substanz verhält. Setzt man in den …igen Gleichungen $x_1 = x_2$, welche Bedingung für einheitliche Stoffe gilt, so …ehen dieselben in eine wohlbekannte thermodynamische Gleichung über.

## Differentialgleichung in $vxt$.

Aus den oben gefundenen Gleichungen können andere hergeleitet werden, welche das Volum $v$ anstatt einer der Variabelen $p$, $t$ oder $x$ enthalten. Dieselben können bei der Untersuchung von anderen Grenzkurven benutzt werden; die wichtigste jener Gleichungen sind diejenigen, welche die Größen $v$, $x$ und $t$ enthalten, da diese bei der Betrachtung der $\psi$-Fläche die Hauptrolle spielen. Es lassen sich dieselben auch unmittelbar aus den Gleichgewichtsbedingungen, welche $\psi$ enthalten, herleiten.

Schlagen wir ersteren Weg ein, so benutzen wir die Substitution:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vt} dx + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xt} dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{xv} dt$$

und erhalten dann:

$$v_{21}\left(\frac{\partial p}{\partial v_1}\right)_{x_1 t} dv_1 - \left\{\frac{w_{21}}{t} - v_{21}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{x_1 v_1}\right\} dt - \left\{(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\right)_{pt} - v_{21}\left(\frac{\partial p}{\partial x_1}\right)_{v_1 t}\right\} dx_1 = 0.$$

Es erscheint die Formel in etwas anderer Gestalt, falls die zweite Methode der Herleitung angewendet wird. Aus den Bedingungsgleichungen:

$$\left(d\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_1 = \left(d\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_2, \quad \left(d\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_1 = \left(d\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_2,$$

$$\left\{d\left(\psi - v\frac{\partial \psi}{dv} - x\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)\right\}_1 = \left\{d\left(\psi - v\frac{\partial \psi}{\partial v} - x\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)\right\}_2,$$

mit Rücksicht auf die Beziehung:

$$d\psi = -p\,dv - \eta\,dt + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_{vt} dx,$$

leiten wir, gerade wie bei Benutzung der $\zeta$-Funktion, folgende Gleichung her:

$$-\eta_1\,dt - v_1\,d\frac{\partial \psi}{\partial v} - x_1\,d\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\eta_2\,dt - v_2\,d\frac{\partial \psi}{\partial v} - x_2\,d\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

in welcher Gleichung die Differentiale auf jede der Phasen bezogen werden dürfen. Entwickeln wir dieselben nach $v$, $x$ und $t$, so ergibt sich, z. B. für die erste Phase:

$$\left\{\eta_2 - \eta_1 - (v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial v_1}\right)_{x_1 t} - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_{v_1 t}\right\} dt + \left\{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial v_1^2} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x_1\,\partial v_1}\right\} dv + \left\{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial v_1\,\partial x_1} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \psi_1}{\partial x_1^2}\right\} dx_1 = 0.$$

Daß die zwei erhaltenen Gleichungen identisch sind, kann leicht bewiesen werden. Für den Beweis braucht man die Beziehungen:

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_v + \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_x \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{vx} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_{tx}, \quad \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)_p = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)_v - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$$

Die erste dieser Gleichungen ist eine einfache Differentialbeziehung, die zweite eine wohlbekannte thermodynamische Gleichung, welche auch unmittelbar aus den Eigenschaften der $\psi$-Funktion hervorgeht, und die dritte Gleichung wurde schon früher (p. 33) bewiesen.

Der Koeffizient von $dt$ in der gefundenen Gleichung läßt sich auf analoge Weise wie die Koeffizienten in der $p$, $x$, $t$-Gleichung interpretieren; denken wir uns einen Raum, welcher fast ganz mit der ersten Phase ausgefüllt ist, während die zweite Phase den kleinen übrigen Teil des Raumes einnimmt, und lassen dieselben sich dann bei konstanter Temperatur zu einem homogenen Gemenge vermischen. Benutzen wir die nämlichen Bezeichnungen wie oben, so können wir schreiben:

$$x_1' - x_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}(x_2 - x_1)$$

und dann auch aus analogen Gründen:

$$v_1' - v_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}(v_2 - v_1) \quad ,$$

wo $x_1'$ und $v_1'$ die Zusammensetzung und das spezifische Volum nach der Mischung bedeuten. Für die Entropie nach der Mischung, pro Masseneinheit berechnet, läßt sich dann folgendes schreiben:

$$\eta_1' = \eta_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}(x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_{v_1 t} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}(v_2 - v_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial v_1}\right)_{x_1 t} + \ldots\ldots$$

und die Entropieverminderung für das ganze Gemisch ergibt sich dann zu:

$$\eta_1 m_1 + \eta_2 m_2 - \eta_1'(m_1 + m_2) = m_2\left\{\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial \eta}{\partial x} - (v_2 - v_1)\frac{\partial \eta}{\partial v}\right\} + \ldots.$$

Hieraus ersehen wir, daß der fragliche Koeffizient von $dt$ in der obigen Gleichung die Entropieabnahme pro Masseneinheit angibt, welche eintritt, wenn bei konstantem Volum und unveränderter Temperatur eine unendlich kleine Menge der zweiten Phase sich mit der ersten Phase mischt; anstatt Entropieabnahme kann man natürlich wieder Wärmeentwickelung dividiert durch absolute Temperatur schreiben. Wir werden diesen Ausdruck mit dem Sybole $(w_{21})_v$ bezeichnen, wo der Index $v$, wie immer, die Größe angibt, welche konstant zu erhalten ist. Aus der Identität der zwei erhaltenen Gleichungen ergibt sich folgende Beziehung:

$$(w_{21})_p = (w_{21})_v + t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{vx} v_{21} \quad ,$$

worin noch

$$t\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = t\left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_t = p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_t \quad .$$

gesetzt werden kann, und deshalb läßt sich die Gleichung auch folgenderweise schreiben:

$$(w_{21})_p = (w_{21})_v + p v_{21} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{tx} v_{21} = p v_{21} + (\varepsilon_{21})_p \quad ,$$

wo $(\varepsilon_{21})_p$ eine analoge Bedeutung hat wie $(w_{21})_p$.

Die Gleichung bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß die Wärmeentwickelung bei konstantem Druck gleich ist der Wärmeentwickelung bei konstantem Volum unter Addition von der geleisteten äußeren Arbeit und von der bei der Ausdehnung erfolgenden Vermehrung der inneren Energie. Die obigen Beziehungen hätten also auch wohl unmittelbar hingeschrieben werden können. Es sollen

dieselben später in Verwendung kommen; sie gelten, wie kaum nochmals betont zu werden braucht, in genau der nämlichen Gestalt für Moleneinheiten wie für die oben angenommenen Masseneinheiten.

## Berechnung der thermodynamischen Funktionen.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie die thermodynamischen Funktionen $\zeta$ und $\psi$ berechnet werden können, falls die Zustandsgleichung, d. h. die Beziehung zwischen $p$, $t$, $v$ und $x$ für homogene Phasen, als bekannt angenommen wird.

Da $\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v$ und $\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p$, so können die Funktionen selbst durch Integration nach $p$ und $v$ berechnet werden. Es ergeben sich dann folgende Beziehungen:

$$\zeta = \int v dp + \varphi(x, t) \quad \text{und} \quad \psi = -\int p dv + f(x, t) \quad ;$$

die Konstanten der Integration sind nämlich offenbar Funktionen von den bei der Integration konstant bleibenden Größen $x$ und $t$, nicht von $p$ oder $v$. Es kann nun die Form dieser Funktionen näher bestimmt werden, indem die Formeln bei sehr großem Volum angewendet werden: während einer Volumänderung bleiben nämlich die Funktionen $\varphi$ und $f$ offenbar unverändert, und es sind für den verdünnten Gaszustand sowohl der Wert der Integrale wie die Form von $\zeta$ und $\psi$ selbst bekannt. Da $\zeta = \psi + pv$, so können wir uns mit der Diskussion einer der beiden Funktionen begnügen und werden wir dazu die $\psi$-Funktion wählen; es wird nämlich später wünschenswert erscheinen können, in die Formeln die Beziehung zwischen $p$ und $v$, welche in der angenäherten Zustandsgleichung zum Ausdruck kommt, einzuführen, und dieselbe enthält bekanntlich den Druck als explizite Funktion des Volums, nicht umgekehrt $v$ als Funktion von $p$; für dergleiche Rechnungen ist also das in $\psi$ vorkommende Integral das geeignete und wir wollen deshalb diese Funktion von vornherein anwenden.

Die Zustandsgleichung für Gase hat bekanntlich die Form: $pv = Rt$, wo der Wert von $R$ von der Natur des Gases und von der Menge, deren Volum durch $v$ vorgestellt wird, abhängt: ist $v$ das Volum der Masseneinheit, so ist $R$ dem Molekulargewicht umgekehrt proportional, ist $v$ das Volum eines Mols oder im allgemeinen einer für alle Gase gleichen Zahl von Molekulen, so ist $R$ eine universelle Konstante. Für ein Gemisch von zwei Gasen, $a$ und $b$, in welchem die Massen $M_a$ und $M_b$ enthalten sind, ist $pv = (m_a R_a + m_b R_b)t$, wo $R_a$ und $R_b$ die Gaskonstanten für die Masseneinheiten der Stoffe $a$ und $b$ bezeichnen. Für ein Mol des Gemisches ist, gerade wie für eine einheitliche Substanz, $pv = Rt$, wo $R$ die universelle Gaskonstante vorstellt. Es ist dann nämlich $m_a/M_a + m_b/M_b = 1$, wo $M_a$ und $M_b$ die Molekulargewichte darstellen, während $R_a M_a = R_b M_b = R$.

Nach einem bekannten Gibbsschen Gesetze ist die Entropie eines Gasgemisches gleich der Summe der Teilentropien, welche den im Gemische vorhandenen Bestandteilen im gleichen Volum zukommen würden. Weiter gilt für die Entropie eines einzigen Gases der Ausdruck:

$$\eta = R \log v + c \log t + H \quad ,$$

wo $c$ die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und $H$ eine Konstante bedeuten. Die Entropie eines Gasgemisches ist also:

$$\eta = R_a m_a \log v/m_a + m_a c_a \log t + m_a H_a + R_b m_b \log v/m_b + m_b c_b \log t + m_b H_b,$$

während dessen Energie folgenderweise geschrieben werden kann:

$$\varepsilon = m_a c_a t + m_a E_a + m_b c_b t + m_b E_b,$$

wo $E_a$ und $E_b$ Konstanten vorstellen. Für $\psi = \varepsilon - t\eta$ hat man also zunächst

$$\psi = -(R_a m_a + R_b m_b) t \log v + (R_a m_a \log m_a + R_b m_b \log m_b) t - (m_a c_a + m_b c_b) t \log t + \{(c_a - H_a) m_a + (c_b - H_b) m_b\} t + m_a E_a + m_b E_b .$$

Das Integral $-\int p\,dv$ ergibt sich einfach, indem man das Gasgesetz in dasselbe substituiert; man erhält dann folgende Gleichung:

$$\psi = -\int p\,dv + f(m_a m_b t) = -(m_a R_a + m_b R_b) t \log v + f(m_a m_b t).$$

Die Funktion $f$ wird nun unmittelbar gefunden, indem man die beiden gefundenen Ausdrücke für $\psi$ einander gleich setzt; das Resultat dieser Gleichstellung läßt sich folgenderweise schreiben:

$$f = (R_a m_a \log m_a + R_b m_b \log m_b) t + P m_a + Q m_b + S,$$

wo $P$, $Q$ und $S$ reine Temperaturfunktionen vorstellen.

Führen wir jetzt die Zusammensetzung des Gemisches $x$ ein:

(A) E[illegible] $x$ der Massenbruch d. h. $x = m_b/(m_a + m_b)$, und die Gesamtmasse sei [illegible]; es ist dann $m_a + m_b = 1$ und $m_a = (1-x)$, $m_b = x$ es wird

$$\psi = - [illegible] \{R_a(1-x) \log (1-x) + R_b x \log x\} t + Px + Q .$$

[illegible] enbruch, also $x = m_b/M_b : (m_a/M_a + m_b/M_b)$ und [illegible] hes sei ein Mol, d. h. $m_a/M_a + m_b/M_b = 1$ und [illegible] nd $m_b = x M_b$. Dann ergibt sich:

$$[illegible] -x) \log 1-x) + x \log x\} + Px + Q.$$

[illegible] agten erhalten wir $\zeta$ durch Addition von $pv$, es

$$[illegible] = -\int p\,dv + pv + \{R_a(1-x) \log (1-x) + R_b x \log x\} t + Px + Q.$$

$$\text{(B)}\quad \zeta = -\int p\,dv + pv + Rt\{(1-x) \log (1-x) + x \log x\} + Px + Q.$$

Damit ist also unser Ziel erreicht; bisweilen vereinfachen sich die Formeln noch etwas, z. B. bei der Anwendung des obigen Ausdrucks für $\zeta$ in der Differentialgleichung auf p. 39 kommt es augenscheinlich nur auf den zweiten Differentialquotienten $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ an, und es kann dann der lineare Ausdruck in $x$ ganz fortgelassen werden.

## Änderung des Molekulargewichtes.

Bei der obigen Herleitung ist stillschweigend angenommen worden, daß die Molekulargewichte der Komponenten im Gemisch fortwährend den nämlichen normalen Wert beibehalten: sonst würden die Werte von $R_a$ und $R_b$ zweifelhaft erscheinen, da dieselben dem Molekulargewicht umgekehrt proportional sind, und ebenso wäre die genaue Bedeutung des Molenbruches $x$ unsicher. Doch lassen sich die Formeln, wenn dergleichen Änderungen des Molekulargewichtes, d. h. Assoziation oder Dissoziation, stattfinden, immer noch anwenden: wir brauchen nur anzunehmen, daß bei der Volumvergrößerung, welche bei der Ableitung vorgenommen wurde, die Molekulargewichte ihre Werte unverändert beibehalten und übrigens den ganzen Beweis genau wie oben zu führen; das Resultat wird dann auch genau dasselbe sein, nur beziehen sich dann $R_a$ und

$R_b$ nicht auf die Molekulargewichte im Gaszustande, sondern auf die, welche sich tatsächlich im Gemisch vorfinden; ebenso gelten die (B)-Formeln im allgemeinen, wenn $x$ den wirklichen Molenbruch des Gemisches angibt. In Fällen, wo Assoziation oder Dissoziation auftritt, werden offenbar Rechnungen mit Hülfe der (A)-Formeln sich einfacher gestalten als mit den (B)-Formeln, da im ersteren Falle wenigstens die Variable $x$ von dem Molekularzustande unabhängig ist.

## Der Dampf folge den Gasgesetzen.

Es werden in einem späteren Abschnitte einige spezielle Fälle untersucht werden, in denen die obigen Ausdrücke für $\zeta$ und $\psi$ unmittelbar angewandt werden können, und wir wollen auf dieselben schon hier hinweisen, da wir das Theoretische so vollständig wie möglich in diesen Abschnitt zusammenzubringen beabsichtigen.

Wir wollen zunächst noch an der Bedingung festhalten, daß die Zustandsgleichung nur für den verdünnten Gaszustand angegeben werden kann und für die höheren Dichten unbekannt ist: es kann dann das in den Ausdrücken für $\zeta$ und $\psi$ vorkommende Integral natürlich auch nicht im allgemeinen berechnet werden. Nun ist jedoch bei genügend niedriger Temperatur die Dampfphase so verdünnt, daß für sie die Gültigkeit der Gasgesetze angenommen werden darf; diese Annahme ist eine nur angenähert richtige, und umso richtiger, je größer das spezifische Volum des Dampfes, d. h. je niedriger die Temperatur ist. Deuten wir wieder die Dampfphase durch den Index 2 an, so gilt dann für dieselbe die Gleichung $\int p\,dv = \{R_a(1-x_2) + R_b x_2\}\,t \log v_2$ oder $= Rt \log v_2$, je nachdem die eine oder die andere Art von Einheiten gebraucht wird. Für $\zeta$ ergibt sich dann zum Beispiel:

$$\text{A)}\quad \zeta_2 = -\{R_a(1-x_2) + R_b x_2\}t \log v_2 + pv_2 + \{R_a(1-x_2)\log(1-x_2) + R_b x_2 \log x_2\}t + Px_2 + Q$$

$$\text{B)}\quad \zeta_2 = -Rt \log v_2 + pv_2 + Rt\{(1-x_2)\log(1-x_2) + x_2 \log x_2\} + Px_2 + Q\,.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich für die Differentialquotienten, welche sich in den früher betrachteten Gleichungen vorfinden, folgendes Resultat:

$$\text{(A)}\quad \left(\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}\right)_{pt} = -(R_b - R_a)t \log v_2 + \{(R_b - R_a) - R_a \log(1-x_2) + R_b \log x_2\} + P$$

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}\right)_{pt} = R_a R_b t : \left[\{R_a(1-x_2) + R_b x_2\} x_2 (1-x_2)\right]$$

$$\text{(B)}\quad \left(\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}\right)_{pt} = Rt(\log x_2 - \log(1-x_2)\} + P$$

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}\right)_{pt} = Rt : x_2(1-x_2)\quad .$$

Es können nun diese Werte erstens in die ursprünglichen Gleichgewichtsbedingungen (p. 28) und zweitens in die Differentialgleichung $pxt$ (p. 33) eingeführt werden: es vereinfachen sich dieselben dann erheblich.

Wir müssen uns der Kürze wegen auf die (B)-Formeln beschränken, da nachher bei den Anwendungen nur Moleneinheiten in Betracht kommen werden. Führen wir noch zur Vereinfachung in den Ausdruck für $\zeta$ (p. 44) die Substitution $-\int p\,dv + pv = Rt\mu$ ein, so ist im allgemeinen

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = Rt\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} + \log\frac{x}{1-x}\right) + P \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = Rt\left\{\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} + \frac{1}{x(1-x)}\right\}$$

zu schreiben und hierin verschwinden die Differentialquotienten $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ und $\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$ für die Gasphase. Die erste Gleichgewichtsbedingung (p. 28) erhält jetzt folgende Gestalt:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_{1pt}} + \log \frac{x_1}{1 - x_1} = \log \frac{x_2}{1 - x_2}$$

oder auch:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1} e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} \quad .$$

Für die zweite Bedingung (p. 28) ergibt sich:

$$\mu_1 + \{(1 - x_1) \log (1 - x_1) + x_1 \log x_1\} - x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - x_1 \log \frac{x_1}{1 - x_1} = - \log v_2 +$$
$$1 + \{(1 - x_2) \log (1 - x_2) + x_2 \log x_2\} - x_2 \log \frac{x_2}{1 - x_2} \quad ,$$

oder

$$\mu_1 + \log (1 - x_1) - x_1 \frac{\partial \mu}{\partial x_1} = \log \frac{p(1 - x_2)}{Rt} + 1 \quad .$$

Aus den beiden Gleichungen läßt sich nun die Zusammensetzung des Dampfes $x_2$ eliminieren und so der Gleichgewichtsdruck oder Dampfdruck als Funktion des Flüssigkeitsgehaltes explizit ausdrücken; es ergibt sich sofort:

$$p(1 - x_2) = Rt(1 - x_1) e^{\mu_1 - x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - 1} \quad \text{und dann auch} \quad p x_2 = Rt x_1 e^{\mu_1 + (1 - x_1) \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - 1}$$

und also für den Druck $p$:

$$p = Rt(1 - x_1) e^{\mu_1 - x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - 1} + Rt x_1 e^{\mu_1 + (1 - x_1) \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - 1} \quad .$$

Nennen wir wie immer die Komponenten $a$ und $b$, so ist offenbar

$$p_a = Rt e^{\mu_{1a} - 1} \quad \text{und} \quad p_b = Rt e^{\mu_{1b} - 1}$$

und für $p$ läßt sich deshalb schreiben:

$$p = p_a (1 - x_1) e^{\mu_1 - x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \mu_{1a}} + p_b x_1 e^{\mu_1 + (1 - x_1) \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \mu_{1b}} \quad .$$

Es ist merkwürdig, daß die Annahme der Gasgesetze für den Dampf unmittelbar die beiden Partialdrucke $p(1 - x_2)$ und $p.x_2$ zum Vorschein kommen läßt und uns gewissermaßen zwingt, den Gesamtdruck $p$ als die Summe dieser Teildrucke aufzufassen (Abschnitt V).[1] Diese Gleichung soll später benutzt werden bei der Diskussion der Frage, wie der Dampfdruck eines Gemisches von dem Gehalte der Flüssigkeit abhängt.

Da die Form der obigen Bedingungsgleichungen die Elimination von $x_1$ nicht zuläßt, kann der Verband zwischen Druck und Dampfgehalt nicht in der Form einer Integralgleichung ausgedrückt werden; es vereinfacht sich aber die Differentialgleichung:

---

[1] J. D. VAN DER WAALS, Z. Physik. Chem. **8**. p. 188 (1891). Die dort von VAN DER WAALS gemachte Bemerkung, daß die Teilstücke des Druckes nicht mit den gewöhnlichen Partialdrucken verwechselt werden sollen, trifft augenscheinlich nicht zu.

$$\left\{v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\frac{\partial v_2}{\partial x_{2pt}}\right\} dp - w_{12}\frac{1}{t}dt - (x_1 - x_2)\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2{}^2{}_{pt}} dx_2 = 0 \quad .$$

Substituieren wir hierin den Wert von $\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2{}^2}$ und zugleich die aus dem Gasgesetze hervorgehenden Werte von $\frac{\partial v_2}{\partial x_{2pt}}$ so erhalten wir:

$$\text{(A)} \left\{v_1 - \frac{R_a(1-x_1)+R_b x_1}{R_a(1-x_2)+R_b x_2} v_2\right\} dp - w_{12}\frac{1}{t}dt - \frac{R_a R_b t}{R_a(1-x_2)+R_b x_2}\frac{x_1 - x_2}{x_2(1-x_2)} dx_2 = 0$$

$$\text{(B)} \ (v_1 - v_2)dp - w_{12}\frac{1}{t}dt - \frac{x_1 - x_2}{x_2(1-x_2)} Rt\,dx_2 = 0 \quad .$$

Der Koeffizient von $dp$ ist also jedenfalls negativ, ob Masseneinheiten oder Moleneinheiten verwendet werden (p. 40).

Man wird in diesen Gleichungen auch wohl fast immer das Flüssigkeitsvolum $v_1$ vernachlässigen dürfen, da schon die Gültigkeit der Gasgesetze angenommen worden ist. Die zweite Gleichung — und wir wollen uns hier auf Moleneinheiten beschränken — nimmt dann, wegen $v_2 p = Rt$, folgende Gestalt an:

$$\frac{dp}{p} + \frac{w_{12}}{Rt^2}dt + \frac{x_1 - x_2}{x_2(1-x_2)}dx_2 = 0 \quad .$$

Anwendungen dieser Gleichungen folgen später.[1]

## Verdünnte Lösungen.

Eine andere Bedingung, welche die Gleichungen erheblich vereinfacht, ist die, daß eine der Komponenten im Verhältnisse zur anderen nur in geringer Menge im Gemisch enthalten ist; es ist dann $x$ entweder nahe gleich Null oder nahe der Einheit. Die Vereinfachung, welche dann eintritt, besteht darin, daß in den Differentialquotienten des thermodynamischen Potentials $\zeta$ oder der freien Energie $\psi$ die Glieder, welche aus dem logarithmischen Ausdrucke hervorgehen, einen relativ zu den anderen Gliedern großen Wert annehmen und bei den Grenzen selbst unendlich groß werden, und daß deshalb das Glied, welches $\mu$ (p. 45) enthält, ohne erheblichen Fehler ausgelassen werden darf; daß dem so ist, sieht man am einfachsten ein, wenn man die Funktion $\mu$ mit Hilfe der Zustandsgleichung berechnet: es erhellt dann unmittelbar, daß aus dieser Funktion keine Glieder hervorgehen, welche sich für $x = 0$ oder $x = 1$ einem unendlich großen Werte nähern.

Ist diese Bedingung z. B. für die erste Phase, die Flüssigkeit, erfüllt, so reduziert sich die auf sie bezügliche Differentialgleichung auf:

$$\text{(A)} \ v_{21}\,dp - w_{21}\frac{1}{t}dt - \frac{R_a R_b t}{R_a(1-x_1) + R_b x_1}\frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}dx_1 = 0 \quad .$$

$$\text{(B)} \ v_{21}\,dp - w_{21}\frac{1}{t}dt - \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)} Rt\,dx_1 = 0 \quad .$$

Von spezieller Bedeutung ist der Fall, in dem die beiden genannten Bedingungen zugleich erfüllt sind, d. h. in dem die Dampfphase so verdünnt ist, daß

[1] Die Beziehung zwischen $dp$ und $dx_2$ wurde in etwas anderer Gestalt zuerst von P. Duhem erhalten, Ann. de l'Ecole norm. sup. (3) **4.** p. 9 (1887), **6.** p. 153 (1889), später unabhängig von M. Margules, Wien. Ber. **104.** p. 1243 (1895) und R. A. Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **40.** p. 397 (1895).

..n Gasgesetzen gehorcht, und die flüssige Phase den Charakter einer ve nten Lösung besitzt; wir werden diese Fälle weiter unten näher betrachte 'as die Form der Gleichungen anbelangt, so zeigt sich hier die frühe ößere Einfachheit derselben bei Verwendung von Moleneinheiten und . .lben also später bei der näheren Anwendung der Gleichungen der Ei it wegen vorgezogen werden. Wird das Flüssigkeitsvolum $v_1$, relativ zu chlässigt, so ist $v_{21} = v_2 = \frac{Rt}{p}$ zu setzen, während dann auch $w_{21}$ de :n latenten Wärme des reinen Lösungsmittel gleich gesetzt werden dar ne Anwendung der Formel wird später in Abschnitt V eingegangen werde dieser möglichst allgemeinen Methode können alle die nämlichen Gesetz :n werden, welche ursprünglich in anderer Weise von VAN'T HOFF u. tellt wurden.

### Theorie von binären Gemischen.

(S. Tabellen über spezielle Probleme; viele der experimentellen Arbeiten enthalten auch theoretische Beiträge.)

1. J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien (1876—1878); Deutsch. Leipzig. 1892. - 2. D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14.** p. 34. 1881. — 3. J. D. VAN DER WAALS, Arch. Née **24.** p. 1. 1890; Z. Physik. Chem. **5.** p. 133. 1890; weitere Abhandlungen zusammengefa in Kontinuität, II. Teil. Leipzig. 1900. — 4. D. J. KORTEWEG, Wien. Ber. **98.** p. 115 1890; Arch. Néerl. **24.** p. 57, 295. 1890. — 5. A. BLÜMCKE, Z. Physik. Chem. **6.** p. 153, 40 1890; **8.** p. 554. 1891; **9.** p. 78, 323, 722. 1892. — 6. P. DUHEM, Dissol. et Mélange 3me Mém. (Facultés de Lille. **3.** No. 13) 1894; J. phys. chem. **1.** p. 273. 1897; **5.** p. 9 1901; Traité Elém. de Mécanique Chimique. **3, 4.** Paris. 1898, 1899; Z. Physik. Chem. **3** p. 227. 1901. — 7. M. PLANCK, Thermodynamik. Leipzig. 1897. — 8. P. SAUREL, J. phy chem. **3.** p. 214. 1899; **5.** p. 179. 1901; **6.** p. 629. 1902; Thèse de l'Univ. de Bordeaux. 190

Theorie von Lösungen (hauptsächlich verdünnten L.).

9. G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **103.** p. 454. 1856; **104.** p. 485. 1857. — 10. J. H. VAN HOFF, Lois de l'équilibre chimique. 1887; OSTWALDS Klassiker der exakt. Wiss. No. 11 Z. Physik. Chem. **1.** p. 481. 1888. u. s. w. — 11. W. NERNST, Theor. Chem. **IV.** Aufl. 190 — 12. W. OSTWALD, Allg. Chem. II. Aufl. 1891. — 13. G. BREDIG, Z. Physik. Chem. p. 444. 1889. — 14. A. A. NOYES, Z. Physik. Chem. **5.** p. 53. 1890. — 15. L. BOLTZMAN Z. Physik. Chem. **6.** p. 474. 1890. — 16. H. A. LORENTZ, Z. Physik. Chem. **7.** p. 36. 189 — 17. TH. EWAN, Z. Physik. Chem. **14.** p. 419. 1894. — 18. R. ABEGG, Z. Physik. Che **15.** p. 254. 1894. — 19. H. v. HELMHOLTZ, Vorlesungen. Theorie der Wärme. 1903. 20. T. RICHARZ, BOLTZMANN-Festschrift. 1904. p. 706.

---

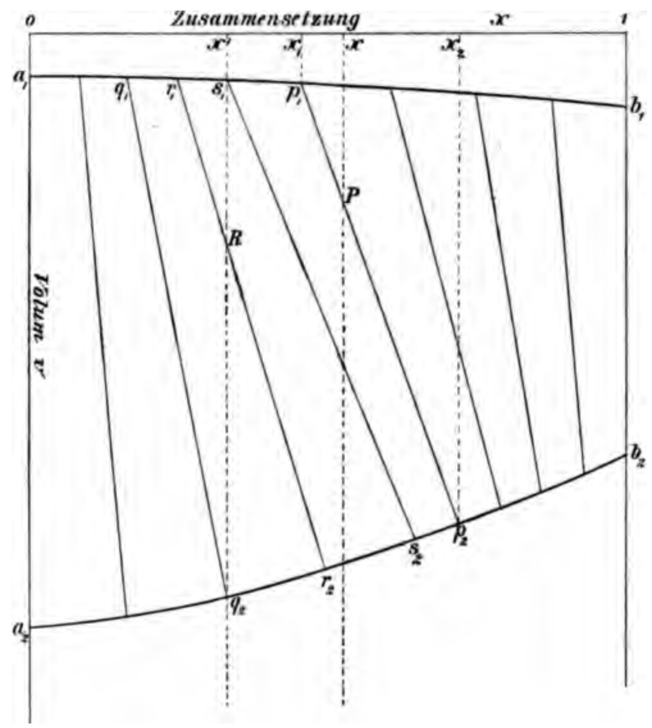
# IV. Beschreibung der Gleichgewichtserscheinungen zwischen eine flüssigen Phase und der Dampfphase.

## Darstellung mittels des Volum-Zusammensetzung-Diagramms

Wir schreiten nun zur genauen Beschreibung der bei Gemischen beob achteten Koexistenzerscheinungen und betrachten zunächst den Fall, wo nur ein Flüssigkeit auftritt, d. h. wo die zwei Komponenten sich unter allen Umstände in allen Verhältnissen mischen. Wir greifen das Problem am besten an, inden uns eine bestimmte konstante Temperatur denken, bei welcher alle möglich ische zweier gegebenen Stoffe miteinander verglichen werden sollen; nachhe

soll dann der Einfluß einer Temperaturänderung untersucht werden. Für die graphische Darstellung der Erscheinungen kommen also zunächst die verschiedenen ($t$ = konstant)-Grenzkurven in den $vx$-, $px$- und $pv$-Figuren in Betracht.

Wir denken uns ein Gefäß, welches fortwährend auf konstanter Temperatur gehalten werde: diese Temperatur sei weit unterhalb der kritischen Temperatur der Komponenten. Das Gefäß enthalte anfangs die eine Komponente $a$ im reinen Zustande; es ist dann nach unserer früheren Bezeichnung $x = 0$; ist die Menge derselben weder zu groß noch zu klein, so wird die Substanz in zwei Phasen von sehr verschiedenem spezifischen Volum, eine Flüssigkeit und einen Dampf, gespalten sein; diese Volume mögen in der Figur 12 durch die Punkte $a_1$ und $a_2$ auf der $v$-Achse für $x = 0$ dargestellt werden; es soll hier sogleich bemerkt werden, daß in unseren Figuren der Übersichtlichkeit wegen vielfach das




Figur 12.

Dampfvolum im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolum bei niedrigen Temperaturen viel zu klein dargestellt werden soll. Es werde nun eine gewisse kleine Menge der zweiten Substanz der ersten zugefügt: dieselbe wird sich dann zwischen Flüssigkeit und Dampf verteilen, aber im allgemeinen werden die Gehalte derselben, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, verschieden sein. Die Volume der Phasen haben sich natürlich im allgemeinen auch ein wenig geändert. Der neue Zustand der zwei Phasen sei in der Figur wieder durch zwei Punkte wiedergegeben: verbindet man diese Punkte durch eine gerade Linie, damit die bezüglichen Phasen unmittelbar als koexistierende Phasen erkannt werden, so verläuft dieselbe der $v$-Achse nicht parallel, da die Zusammensetzungen der Phasen verschieden sind. Für den allgemeinen Charakter der Figuren ist es gleichgültig, ob man sich der Masseneinheiten oder Moleneinheiten bedient.

Fahren wir in der nämlichen Weise fort, indem wir die relative Menge der zweiten Substanz im Gemische immer zunehmen lassen, jedesmal in der Figur

die Punkte angeben, welche Volum und Gehalt der Phasen vorstellen, und dieselben durch Geraden verbinden, so erhalten wir die vollständige Figur 12; wir müssen uns die relativen Mengen der Komponenten im Gemische so reguliert denken, daß immer die beiden Phasen gegenwärtig bleiben: sonst wären die Zustände nicht notwendig fortwährend gesättigte; übrigens sind die Mengen der Phasen ganz gleichgültig.

Die Figur zeigt nun, wie das Gemisch sich allmählich der zweiten Substanz im reinen Zustande, für welche $x$ gleich 1 ist, nähert. Die so erhaltene Kurve ist offenbar ein spezieller Fall der früher von einem allgemeinen Gesichtspunkte betrachteten $vx$ — ($t$ = konstant)-Grenzkurve und kann deshalb als die Projektion der konnodalen Kurve auf der $\psi$-Fläche betrachtet werden: auf diese Bedeutung der Grenzkurve brauchen wir bei unseren Beschreibungen nicht fortwährend hinzuweisen.

In der Figur ist angenommen worden, daß die zweite Komponente sich in größerer Menge mit dem Dampfe als mit der Flüssigkeit mischt: dieser Fall wird sich offenbar gewöhnlich vorfinden, falls diese zweite Substanz leichter verdampft, d. h. einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als die erste; es kommen jedoch für diese Regel Ausnahmen vor, namentlich immer dann, wenn der Dampfdruck ein Maximum oder Minimum aufweist: solche Fälle sollen weiter unten betrachtet werden.

## Konowalows Gesetze.

Wie schon mehr als einmal hervorgehoben wurde, kommen in der $vx$-Figur die Druckverhältnisse nicht unmittelbar zum Ausdruck; mit der stetigen Änderung der Zusammensetzung geht natürlich eine allmähliche Änderung des Druckes Hand in Hand, und es fragt sich, ob die $vx$-Figur über die Natur dieser Änderung nicht schon etwas auszusagen imstande ist. Da die zweite Substanz nach dem obigen den niedrigeren Siedepunkt und deshalb die höheren Dampfdrucke hat, so darf erwartet werden, daß während der allmählichen Zunahme von $x$ der Koexistenzdruck auch regelmäßig zunimmt, und es hängen deshalb offenbar die Richtung der Geraden und der Sinn der Druckänderung nahe zusammen. Dieser Zusammenhang kann vollständig aus der thermodynamischen Gleichung (p. 40) hergeleitet werden. Da die Temperatur konstant angenommen ist, soll $dt$ gleich Null gesetzt werden und die in Betracht kommenden Beziehungen lauten dann:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1) \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}\, dx_1$$

und

$$v_{12}\, dp = (x_1 - x_2) \frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}\, dx_2,$$

woraus sich die weitere Gleichung:

$$\frac{v_{21}}{v_{12}} = - \frac{\dfrac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}}{\dfrac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}} \frac{dx_1}{dx_2}$$

ergibt. Die Größen $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}$ und $\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}$ sind nun jedenfalls positiv; was die anderen Koeffizienten anbetrifft, so darf in nicht zu großer Nähe des kritischen Punktes das Flüssigkeitsvolum im Vergleich zum Dampfvolum vernachlässigt werden: es wird dann $v_{21} = v_2$, also positiv und $v_{12}$ negativ (p. 47). Aus den Formeln ergeben sich nun unmittelbar nachfolgende Regeln:

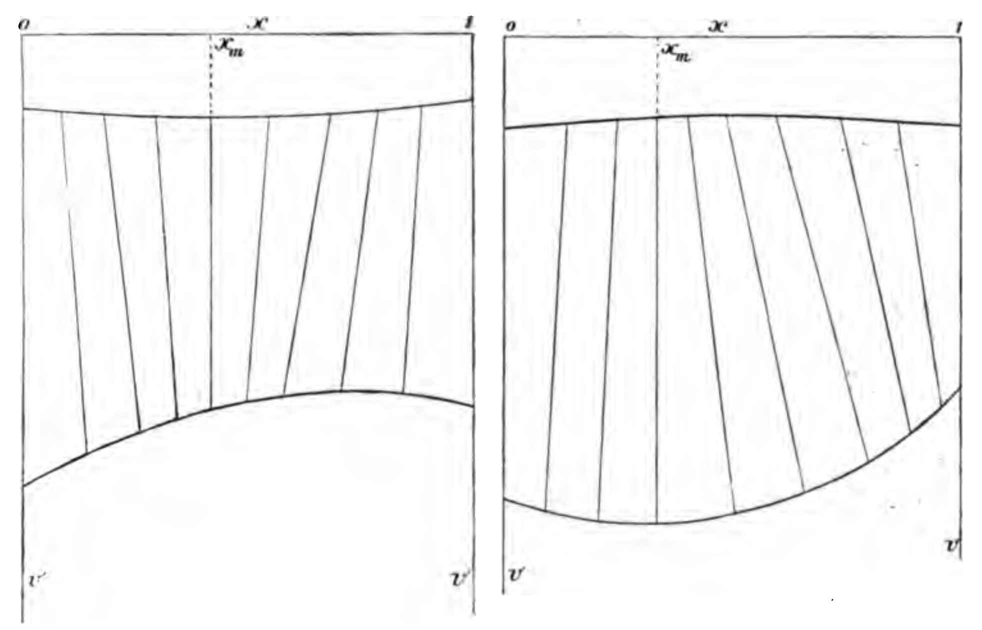
1) Die Gehalte von Flüssigkeit und Dampf ändern sich immer in demselben Sinn.

2) Ist $x_2$ größer als $x_1$, so nimmt der Druck $p$ mit $x$ zu, und umgekehrt, oder auch wie folgt: der Sättigungsdruck nimmt zu durch Hinzufügung derjenigen Komponente, welche in dem Dampf in größerer Menge enthalten ist als in der Flüssigkeit, und umgekehrt.

Diese Regeln wurden zuerst von KONOWALOW[1] ausgesprochen: wie aus dem obigen hervorgeht, gilt der Beweis nur, wenn das Flüssigkeitsvolum zu vernachlässigen ist, und in der Nähe des kritischen Punktes werden sie also mutmaßlich versagen, wie später bestätigt werden soll. Wie man leicht einsieht, ist die oben erhaltene $vx$-Grenzkurve mit den Regeln in völliger Übereinstimmung. Die zweite Regel, welche sich auf die Druckänderung bezieht, kann auch mit Rücksicht auf die Figur folgenderweise ausgesprochen werden: der Druck nimmt zu nach der Seite des spitzen Winkels zwischen der Geraden und der $x$-Achse, er nimmt ab nach der Seite des stumpfen Winkels zwischen den genannten Linien; ein Blick auf die $vx$-Figur genügt also um den Sinn der Druckänderung zu bestimmen.

## Maximum- und Minimum-Dampfdruck.

Es kommen Fälle vor, wo der Druck auf der Grenzkurve einen Maximum- oder Minimumwert erreicht: es muß dann in diesem Augenblicke nach dem obigen die gerade Linie den $v$-Achsen parallel verlaufen, wie in den Figuren 13, 14




Figur 13. Figur 14.

für $x_m$ angegeben ist; hieraus ergibt sich die wichtige Regel: in einem Maximum und Minimum des Dampfdruckes haben Flüssigkeit und Dampf die gleiche Zusammensetzung.[2] Dieser Satz ergibt sich auch leicht aus den obigen Gleichungen: ist nämlich $dp = 0$, so muß $x_1 = x_2$ sein. Ohne

[1] D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14**. p. 48 (1881). — [2] J. W. GIBBS, Therm. Studien, p. 118, und D. KONOWALOW. l. c.

de Schwierigkeit kann man nun auch zwischen Maximum und Minimum des mpfdruckes unterscheiden: die Figur 13 bezieht sich offenbar auf den ersteren, Figur 14 auf den zweiten Fall.

## Relative Mengen der Phasen.

Eine weitere Frage, welche die $vx$-Figur uns zu beantworten erlaubt, ist nde: eine wie große Menge des Gemisches ist bei bestimmtem Gesamtvolum pfförmig oder flüssig? Die hierauf sich beziehenden Formeln sind früher verwendet worden; es seien $x$ und $v$ die Zusammensetzung des Ge- es $P$ (Figur 12) und dessen Gesamtvolum, pro Masseneinheit berechnet, nd $m$ die Gesamtmasse andeute. Es gelten dann die Beziehungen:

$$m = m_1 + m_2, \quad mx = m_1 x_1 + m_2 x_2, \quad mv = m_1 v_1 + m_2 v_2.$$

us diesen Gleichungen erhalten wir leicht:

$$m_1 : m_2 = (x_2 - x) : (x - x_1) = (v_2 - v) : (v - v_1).$$

Diese Formeln sagen aus: 1) daß die Größe $v$, d. h. das Gesamtvolum pro asseneinheit, durch die Linie $Px$ (Figur 12), d. h. durch das von der Verbindungs- nie $p_1 p_2$ abgeschnittene Stück der $x$-Linie, vorgestellt wird; 2) daß die relativen Massen von Flüssigkeit und Dampf den Abständen $x - x_1$ und $x_2 - x$ zwischen ler $x$-Linie und den $x_1$- und $x_2$-Linien, oder auch den Schnittstücken der Ver- ndungslinie $p_1 p_2$ proportional sind.

Um also bei bestimmtem Volum die Zusammensetzung und Dichte der Phasen und deren relative Massen zu bestimmen, ziehe man durch den Punkt $P$, welcher das Volum des Gemisches pro Masseneinheit vorstellt, die Gerade $p_1 p_2$; dieselbe ergibt die Phasen $p_1$ und $p_2$ und das fragliche Verhältnis ist dann gleich $p_2 P : P p_1$. Man erhält natürlich wieder ein analoges Ergebnis, wenn man Moleneinheiten benutzt.

## Isotherme Kompression.

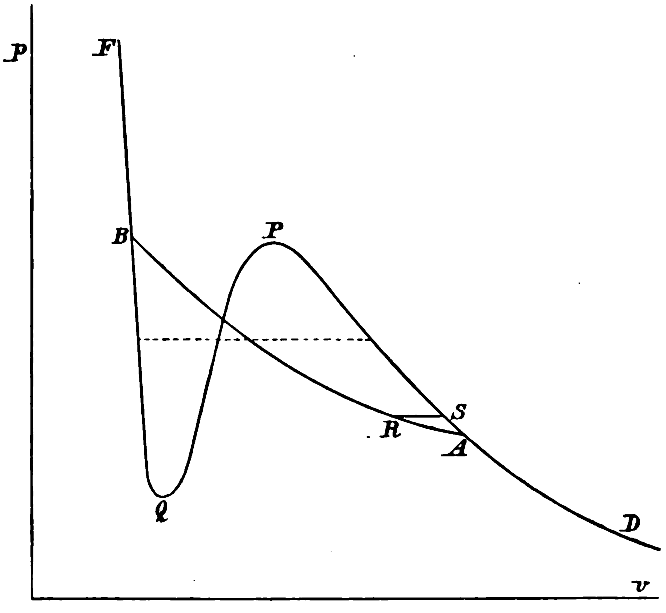
Mit Hilfe der $vx$-Figur 12 kann der Verlauf einer isothermen Kompression oder Expansion eines Gemisches, wie dieselbe bei Experimenten mittels eines Kompressionsapparates stattfinden, nun auch vollständig verfolgt werden. Es werde z. B. ein Dampfgemisch von bestimmter Zusammensetzung $x'$ bei konstanter Temperatur komprimiert; es bleibt dasselbe offenbar dampfförmig, bis es bei $q_2$, wo die Grenzkurve erreicht wird, sich zu verflüssigen anfängt; der sich zuerst absetzende Tau ist durch den Punkt $q_1$ wiedergegeben, da es diese Flüssigkeit ist, welche mit $q_2$ in Gleichgewicht sich befindet. Bei weiterer Verminderung des Volums z. B. bis zu $R$ bewegen sich die Phasen bis zu $r_1$ und $r_2$; Flüssigkeit und Dampf verkehren hier wieder in Gleichgewicht und beide haben sich in der gleichen Richtung bewegt; die Menge der Flüssigkeit hat zu-, diejenige des Dampfes abgenommen, und das Verhältnis kann nach dem Obigen aus der Figur ersehen werden. Analoges gilt bei Fortsetzung der Kompression bis im Punkte $s_1$ das Gemisch vollständig verflüssigt ist; die im letzten Augenblicke verschwindende Dampfblase hat einen Gehalt und ein Volum, welche durch den Punkt $s_2$ vorgestellt werden. Der Dampf ändert sich also im ganzen von $q_2$ bis $s_2$, die Flüssigkeit von $q_1$ bis $s_1$; der Dampf hat im Anfang der Kondensation, die Flüssigkeit im letzten Augenblicke am Ende der Kondensation die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches. Bei der isothermen Expansion finden die nämlichen Änderungen in umgekehrter Folge statt.

## Druckverhältnisse.

Betrachten wir jetzt die Druckverhältnisse: aus allgemeinen thermodynamischen Gründen erhellt schon, daß bei Volumverminderung der Druck nicht auch abnehmen kann, und das nämliche ergibt sich natürlich bei Anwendung der oben erläuterten Regel betreffs der Richtung der geraden Verbindungslinien. Auch wird man ohne weiteres einsehen (Figur 13, 14), daß ein Gemisch, welches bei der betrachteten Temperatur ein Maximum oder Minimum des Dampfdrucks aufweist, während der Kondensation keine Änderung des Druckes erfahren kann, und sich demnach in dieser Hinsicht gerade wie eine einheitliche Substanz verhalten muß, wie denn auch Flüssigkeit und Dampf die gleiche Zusammensetzung haben. Auf diese Analogie kommen wir noch zurück.

## Druck-Volum-Diagramm.

Behufs der weiteren Beleuchtung der Gesetze, welche die Druckänderungen während der isothermen Kompression oder Expansion eines Gemisches befolgen, wenden wir die dazu geeignete *pv*-Figur an. Es stelle die Kurve in der Figur 15 die Isotherme eines Gemisches vor; die Strecke *DA* ist die Isotherme im Dampfzustande; bei *A* fängt die Verflüssigung an, bei *B* ist dieselbe beendet und *BF* ist die Isotherme der Flüssigkeit. Die Kurve *APQB* stellt die „theoretische"




Figur 15.

Isotherme vor, d. h. die Isotherme für das hypothetisch sich nicht in zwei Phasen spaltende Gemisch: es können bekanntlich höchstens kurze Strecken dieser Kurve in der Nähe von *A* und *B* verwirklicht werden, und dieselbe ist teilweise absolut labil. Wie schon früher betont wurde, ist der allgemeine Charakter der theoretischen Isotherme *DAPQBF* mutmaßlich für ein Gemisch genau derselbe wie für eine einheitliche Substanz (Figur 6).

Die Kurve *AB* ist die praktische Isotherme: bei einem einheitlichen Stoffe ist diese Linie eine der *v*-Achse parallele Gerade (Figur 6) und das nämliche

nach … für ein Maximum- oder Minimum-Gemisch; … eren Gemischen lauft die Linie ihrer ganzen Länge nach wie in der Fig. … *A* nach *B* steigend.

## …lative Lage von praktischer und theoretischer Isotherme.

Was die relative Lage von praktischer und theoretischer Isotherme … so lassen sich darüber einige sehr allgemeine Gesetze aufstellen. Erstens … man im allgemeinen beweisen, daß die praktische Isotherme sowohl … …te *A* wie in *B* weniger steil verläuft als die theoretische Isotherme:[1] diese …nschaft hängt damit zusammen, daß die Zustände auf der theoretischen Isotherme ihrer Natur zufolge weniger stabil sind als auf der praktischen. Wir können den Beweis z. B. mit Hülfe der $\zeta$-Funktion führen. Das Gemisch befinde sich im Zustand *A* und ist also gerade gesättigt; sein Potential hat dann einen ganz bestimmten Wert: es werde dann der Druck um ein bestimmtes erhöht. Der Punkt, der den Zustand des Gemisches angibt, kann nun entweder der theoretischen oder der praktischen Isotherme entlang fortschreiten, also nach *S* oder nach *R*; während dieser Kompression nimmt das thermodynamische Potential, wegen der Gleichung $d\zeta = v\,dp$ offenbar zu, und nach der fundamentalen Eigenschaft der Funktion wird dieselbe in *R* auf der praktischen Isotherme einen kleineren Wert haben als in *S* auf der theoretischen: in dem weniger stabilen Zustande ist nämlich bei gleichem Drucke und der nämlichen Temperatur das Potential größer. Da der erste Differentialquotient von $\zeta$ nach $p$, nämlich das Volum, offenbar im Punkte *A*, von welchem wir ausgehen, auf beiden Kurven den nämlichen Wert besitzt, so soll sich das schnellere Ansteigen der Funktion auf der theoretischen Isotherme aus einem größeren Werte des zweiten Differentialquotienten $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} = \frac{\partial v}{\partial p}$ erklären: da diese Größe negativ ist, so heißt das: das Volum nimmt auf der theoretischen Kurve weniger schnell ab oder die praktische Isotherme ist weniger steil als die theoretische. Es ist wohl unnötig, den Beweis noch in anderer Weise zu wiederholen oder den analogen Beweis auch noch für den zweiten Kondensationspunkt zu liefern. Das Gesetz ist von der Natur der Kondensation völlig unabhängig; es gilt also bis an den kritischen Punkt, wiewohl dort die Kondensation einen ganz eigentümlichen später zu erläuternden Charakter trägt. Es ist dasselbe auch nicht auf Gemische von zwei Komponenten beschränkt: jedesmal, wenn in einem Gemische beliebig vieler Stoffe eine Phase zuerst erscheint oder verschwindet, erfährt die Isotherme eine Richtungsänderung, bei Kompression nimmt ihre Neigung zur $v$-Achse ab, bei Expansion zu. Bisweilen ist dieses Gesetz von den Beobachtungen nicht bestätigt worden und hat man aus denselben auf einen kontinuierlichen Übergang zwischen den in einem Kondensationspunkte angrenzenden Teilen einer Isotherme geschlossen;[2] offenbar kann dies Ergebnis aus der Kleinheit der nach dem obigen immer stattfindenden Richtungsänderung erklärt werden, aber meistensfalls wird es sich wohl aus unvollständiger Mischung und Diffusionsverzögerung erklären lassen: ein kräftiges Rühren während der Beobachtungen wird in den …rven die Erscheinung gewöhnlich zum Vorschein bringen.

Zweitens kann das Prinzip, nach welchem MAXWELL und später CLAUSIUS …age der praktischen Isotherme aus der theoretischen zuerst hergeleitet haben, auf Gemische angewandt werden, wie zuerst von VAN DER WAALS,[3] und

…

1 … HARTMAN, Commun. phys. Lab. Leiden. No. 56 (1900). J. P. KUENEN, Z. … '1902). Unrichtige Ansichten bei DUHEM, Traité élém. **4.** p. 149 (1899) … m. **40.** p. 302 (1902). — 2 A. BLÜMCKE, WIED. Ann. **36.** p. 919 … 3 … WAALS, Kontinuität I (erste Ausgabe 1881). p. 154 (1899).

unabhängig von BLÜMCKE[1] ausgesprochen ist: die zwei Flächenteile zwischen beiden Isothermen (Figur 15) müssen den gleichen Inhalt haben. Dieser Satz gilt für eine beliebige Zahl von Komponenten und kann in der nämlichen Weise wie für einheitliche Stoffe bewiesen werden, indem man sich das Gemisch von dem einen zum anderen Kondensationspunkt, das eine Mal der theoretischen, das andere Mal der praktischen Isotherme entlang übergeführt denkt: da die Temperatur in beiden Fällen konstant bleibt, muß die Arbeit den nämlichen Wert haben, woraus der fragliche Satz unmittelbar hervorgeht. Bei einheitlichen Stoffen ist dieser Satz zureichend, um die koexistierenden Phasen und den Dampfdruck vollständig zu bestimmen: es ist nämlich die praktische Isotherme in diesem Fall eine der $v$-Achse parallele Gerade; bei Gemischen reicht der Satz offenbar nicht aus: wir wissen schon, daß die Lösung des Problems dann eine viel verwickeltere ist; es ist sogar etwas überraschend, daß in diesem Falle der relativ einfache Satz gültig bleibt. Derselbe könnte auch leicht analytisch bewiesen werden.

## Einheitliche Kondensation.

Gerade wie früher bei der Betrachtung der $\psi$-Fläche können wir wieder eine Vergleichung anstellen zwischen dem wirklichen Verhalten des Gemisches und den Erscheinungen, welche auftreten würden, falls es sich bei der Kondensation wie eine einheitliche Substanz verhielte, d. h. ohne Änderung der Zusammensetzung kondensierte und verdampfte; in der Figur 15 ist die praktische horizontale Isotherme für diesen hypothetischen Fall mitangegeben worden: unmittelbar sieht man aus der Figur, daß dann die Verflüssigung bei kleinerem Volum anfangen, und bei größerem Volum beendigt sein wird, als bei der wirklichen Kondensation, wie wir es schon früher (p. 36) fanden. Für ein Maximum- oder Minimum-Gemisch ist die praktische Isotherme tatsächlich eine Gerade, welche mit der einheitlichen Isotherme zusammenfällt.

## Gestalt der praktischen Isotherme.

Versuchen wir jetzt die Frage zu beantworten, nach welchem Gesetze die praktische Isotherme zwischen den Kondensationspunkten verlaufen wird; wir wenden dazu wieder die $vx$-Figur an und betrachten zunächst ein Gemisch mit kleinem Wert von $x$, d. h. ein solches, das nur eine kleine Beimengung der zweiten Substanz enthält. Aus unseren Formeln können wir herleiten, daß in der Nähe von $x = 0$ und $x = 1$ die geraden Verbindungslinien ein fächerförmiges Ansehen besitzen; es kann nämlich, wie wir bereits wissen, in diesem Falle der Wert von $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ angegeben werden: der Ausdruck (p. 45)

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \frac{R_a R_b t}{R_a(1-x) + R_b x} \, \frac{1}{x(1-x)}$$

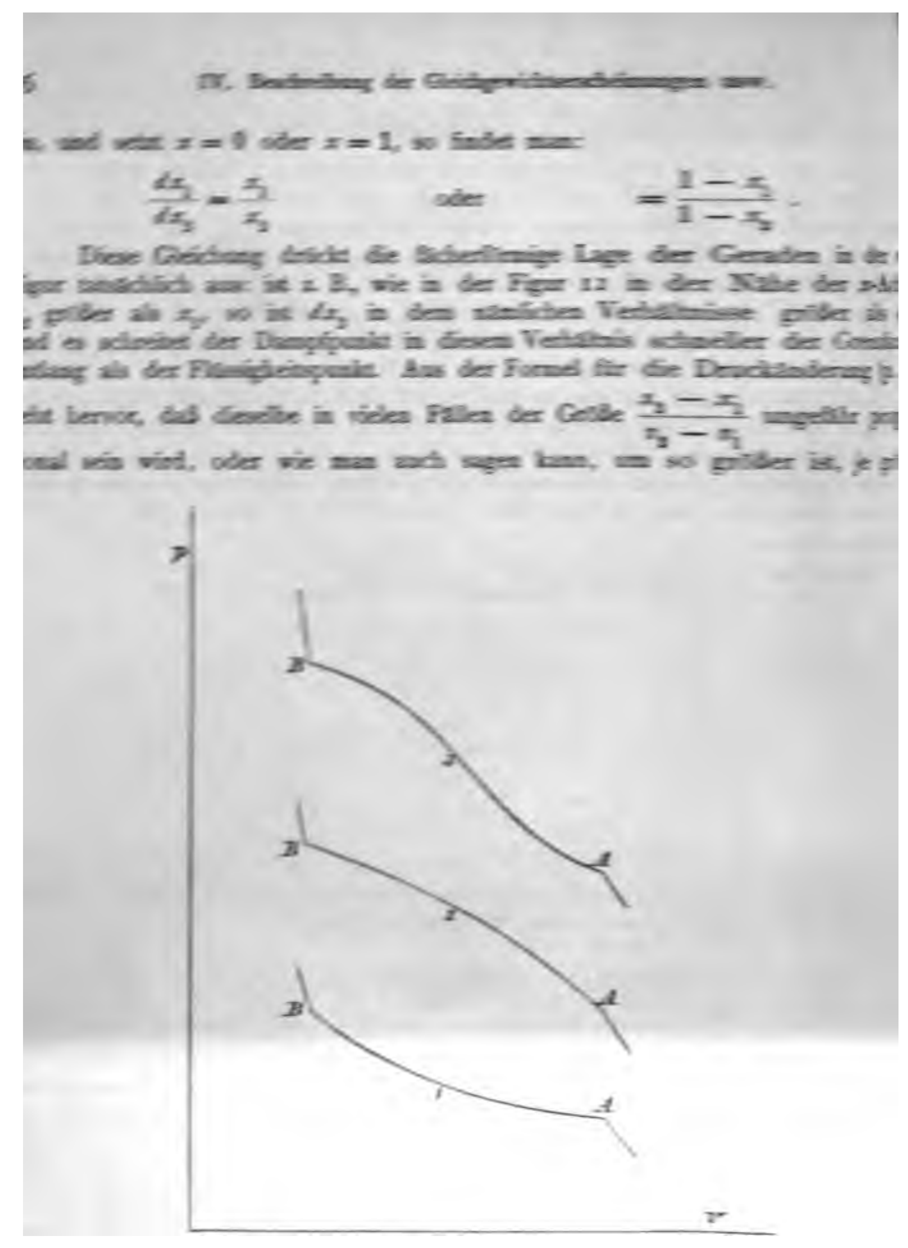
vereinfacht sich in den Grenzfällen $x = 0$ und $x = 1$ zu:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \frac{R_b t}{x} \qquad \text{oder} \qquad = \frac{R_a t}{(1-x)} \, .$$

Führt man diese Werte in die Formel

$$\frac{v_{21}}{v_{12}} = - \frac{\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}}{\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}} \, \frac{d x_1}{d x_2}$$

[1] A. BLÜMCKE, Z. Physik. Chem. 6. p. 158, 407 (1890).




Figur 16.

ler Winkel ist, welchen die Verbindungslinie mit der r-Achse bildet. W
lie Verbindungslinien einander parallel, so dürfte man erwarten, daß
Druck während der Kompression so ungefähr proportional der Volumvermi
ung zunehmen würde: im vorliegenden Falle schneidet die $x$-Linie in der N
on $x = 0$ die Verbindungslinien im Anfang der Kondensation unter e
leineren Winkel als beim Ende der Kondensation, und es muß also der D
m Anfang langsamer steigen als nachher, d. h. die praktische Isotherme ist
nten konvex (Figur 16, Kurve 1); überdies kann man noch voraussehen,
lie Krümmung der Kurve bei $A$ geringer sein wird, weil die Ve
lungslinien im Anfang einander mehr parallel sind, als bei kleinerem Vo
Die Figur, welche bei dieser Herleitung benutzt ist, bezieht sich, wie man
rinnern wird, auf den Fall, wo die zweite Substanz, d. h. hier die Beimisch
inen niedrigeren Siedepunkt besitzt als der erste Stoff und der oben hergele

Typus darf also z. B. erwartet werden, wo eine kondensierbare Substanz eine kleine Beimischung von permanentem Gase enthält, wie es z. B. mit der Kohlensäure in den berühmten ANDREWSschen Untersuchungen der Fall war: in der Tat weisen seine Isothermen genau die erhaltene Gestalt auf.

In analoger Weise läßt sich die Form der Isotherme in der Nähe der zweiten $x$-Achse herleiten; dieser zweite Typus kommt also vor, wo die Beimischung einen höheren Siedepunkt hat, d. h. leichter kondensierbar ist, als die Hauptsubstanz. In diesem Falle ist die Isotherme nach unten konkav (Figur 16, Kurve 2) und bei $A$ stärker gekrümmt als bei $B$. Eine solche Kurve wurde vom Verfasser zuerst bei Gemischen von Äthan mit kleinen Mengen von Butan gefunden.[1]

Für Gemische von mittlerer Zusammensetzung muß der eine Typus in den anderen übergehen; die Figur 12 zeigt nun, daß die Durchschneidung der Verbindungslinien durch die $x$-Linie eines solchen Gemisches im Anfange dem ersten Falle ($x = 0$) und nachher dem letzteren Falle ($x = 1$) ähnlich sein wird; es muß also die Isotherme im Anfang der Kondensation nach unten konvex und später konkav sein (Figur 16, Kurve 3); die umgekehrte Ordnung, zuerst konkav und nachher konvex, kann nicht vorkommen.[2] Soviel der Verfasser weiß, gibt es noch keine zuverlässigen Beobachtungen zur Prüfung dieser Folgerung: es stellt sich dieser Prüfung die Schwierigkeit entgegen, zwei genügend reine Substanzen zu bereiten: eine kleine Beimischung von permanentem Gase würde offenbar ein Ansteigen der Isotherme beim Ende der Kondensation zur Folge haben und die wahre Form für ein Gemisch zweier Stoffe verdecken. Wenn es ein Maximum- oder Minimum-Gemisch gibt, sind die Verhältnisse noch verwickelter: das Grenzgebiet in der $vx$-Figur ist dann von der jenem Gemische zugehörigen Geraden in zwei Hälften geteilt und für jede Hälfte gilt dann ähnliches wie für das vollständige Grenzgebiet bei Gemischen ohne Maximum oder Minimum; hierauf braucht wohl nicht weiter eingegangen zu werden.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß die obigen Gesetze keine absolute Genauigkeit beanspruchen dürfen, wie die Herleitung genügend zeigt: eine vollständige Behandlung wäre nur möglich, falls die Zustandsgleichung bekannt wäre: unter speziellen Voraussetzungen könnte eine strengere Lösung angegeben werden, aber das würde uns zu weit führen, und die obigen Regeln sind jedenfalls annäherungsweise richtig und dürften eine ziemlich vollständige Einsicht in die Verhältnisse gewähren, wenigstens in einer gewissen Entfernung unterhalb der kritischen Temperatur.[3]

Es können die Isothermen ($pv$-Kurven) der verschiedenen zwischen $x = 0$ und $x = 1$ liegende Gemische nun noch zusammengestellt werden und die Kondensationspunkte durch eine Kurve, die $pv$ ($t$ = konstant)-Grenzkurve, vereinigt werden; es wurde früher gezeigt, wie diese Kurve behufs graphischer Interpolation zwischen Versuchsdaten verwendet werden kann, für unseren jetzigen Zweck bietet dieselbe aber kein Interesse.

## Einfluss der Temperatur auf die $vx$-Grenzkurve.

Wir kehren jetzt zur Betrachtung der $vx$-Grenzkurve zurück und untersuchen zunächst die Frage, welchen Änderungen dieselbe bei Temperaturänderungen unterliegen wird. Der Einfluß der Temperatur läßt sich einfach folgenderweise ausdrücken: die $vx$-Grenzkurve zieht sich bei Temperaturerhöhung nach allen Richtungen zusammen, oder auch: die $vx$-Grenzkurve für die nächst

[1] J. P. KUENEN, Proc. R. S. Edinb. **21.** p. 433 (1897). — [2] Zuerst von PH. A. KOHNSTAMM bewiesen. Dissertation. Amst. (1901). p. 139 ff. — [3] Das nämliche Problem ist von PH. A. KOHNSTAMM l. c. in einer speziellen Voraussetzung noch weiter ausgearbeitet worden mit den obigen bestätigenden Ergebnissen.

$v_2 - v_1$ das nämliche Zeichen, d. h. ist die Verschiebung von der flüssigen Phase nach der Dampfphase gerichtet, so ist das erste Glied positiv und es muß also auch das zweite Glied positiv sein; es haben daher $dt$ und $(w_{21})_v$ das umgekehrte Vorzeichen; die angenommene Verschiebung von 1 nach 1' wird also bei Temperaturerhöhung stattfinden, falls $(w_{21})_v < 0$ und umgekehrt. In den meisten Fällen wird nun tatsächlich die Größe $(w_{21})_v$ negativ sein müssen: es ist dieselbe nämlich (p. 42) gleich der Wärmeentwickelung, welche stattfindet, wenn eine kleine Menge der zweiten Phase bei konstantem Volum sich mit der ersten mischt; da die Phasen miteinander im Gleichgewicht sich befinden und deshalb keine Neigung sich zu mischen besitzen, so ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Wärmeentwickelung bei dem gedachten Prozesse sehr gering. Die Spaltung in Flüssigkeit und Dampf, welche tatsächlich eintritt, nachdem man dieselben gemischt denkt, würde gewissermaßen eine endotherme physikalische Änderung darstellen, welche nur ausnahmsweise vorkommen wird, wie es auch die Erscheinungen lehren. Die Ausnahme bei Wasser hängt nach VAN DER WAALS[1] mit dessen abnormem Molekularzustande in der Flüssigkeit zusammen.

Die obige Beweisführung gilt in der nämlichen Weise, wo es sich um das Gleichgewicht zweier Flüssigkeiten handelt, und wir werden die Regel denn auch dort gewöhnlich bestätigt finden.

## Kritische Erscheinungen.

Untersuchen wir jetzt die Änderungen, welche durch die allmähliche Zusammenschrumpfung der Grenzkurve in der $vx$-Figur bei Temperaturerhöhung hervorgebracht werden, und betrachten wir zuerst den einfachsten Fall. Andere Fälle kommen nur ausnahmsweise vor und sollen später gesondert besprochen werden. Während die Kurve sich zusammenzieht, muß endlich ein Augenblick kommen, wo dieselbe sich entweder an der $v$-Achse für $x = 0$ oder der $v$-Achse für $x = 1$ schließt und von der Achse trennt. In dem Augenblick der Trennung haben die zwei auf der betreffenden Achse liegenden Schnittpunkte einander erreicht, d. h. die Flüssigkeit und der Dampf der einen Komponente sind identisch geworden und diese verkehrt deshalb in dem kritischen Zustande. In dem Falle, auf welchen sich die Figur 12 bezieht, wird die zweite Komponente $x = 1$ ihren kritischen Punkt gewöhnlich früher erreichen als die erste Substanz, da erstere einen niedrigeren Siedepunkt und dann auch gewöhnlich einen niedrigeren kritischen Punkt hat. Bei höherer Temperatur ist die Grenzkurve völlig von der $(x = 1)\,v$-Achse getrennt und bildet eine einseitig geschlossene Kurve; fährt man mit der Erhöhung der Temperatur fort, so zieht sich die Grenzkurve allmählich zurück und verschwindet endlich an der $(x = 0)\,v$-Achse, beim kritischen Punkt der ersten Komponente. Die Figur 18[2] veranschauliche das Aussehen der Grenzkurve in dem obigen Falle zwischen den beiden kritischen Temperaturen der Komponenten. Die geraden Verbindungslinien zeigen, wie die koexistierenden Phasen in ihrer Zusammensetzung und ihrer Dichte sich allmählich nähern und schließlich zusammenfallen, d. h. identisch werden: der Punkt $C$, wo dieses stattfindet, werde der erste kritische Punkt, oder einfach der kritische Punkt, genannt und aus der Lage der Verbindungslinien, welche im allgemeinen nicht der $x$-Achse parallel sind, folgt unmittelbar, daß dieser Punkt $C$ auch nur ausnahmsweise mit dem extremen Punkte $C'$ der Kurve zusammenfallen wird. Aus der Richtung der Geraden ersieht man, daß der Druck regelmäßig von links nach

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 104 ff. — [2] Diese grundlegende Figur kommt schon in der ursprünglichen Abhandlung von VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 47—49 vor; die an jener Stelle gegebenen Anschauungen entbehren aber noch einer genügenden Allgemeinheit und der Verfasser hat dort auch nicht versucht, die kritischen Erscheinungen bei Gemischen aus derselben herzuleiten.

setzung zwischen denen der Punkte $C$ und $C'$ liegt, ist das nicht mehr der Fall: anfangs bei $q_2$ entsteht eine Flüssigkeit $q_1$, deren Menge zuerst zunimmt; aber später nimmt dieselbe wieder ab, um bei $r_2$ offenbar zu verschwinden; die Menge der Flüssigkeit geht also durch ein Maximum. Bei der Expansion gehen die nämlichen Änderungen in umgekehrter Folge vor: es entsteht anfangs eine flüssige Phase, welche bei weiterer Volumvermehrung zuerst zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder allmählich abnimmt und verschwindet. Diese Art der Kondensation wird retrograde Kondensation der ersten Art genannt; je näher die Linie $x'$ dem Punkte $C$ liegt, um so größer wird die maximale Menge der Flüssigkeit sein und um so näher dem Ende der Kondensation wird das Maximum erreicht werden: es nimmt dann die Menge der Flüssigkeit bei der Kompression offenbar viel langsamer zu, als sie nachher wieder abnimmt. Geht die $x$-Linie gerade durch den Punkt $C$, so ist die maximale Menge der flüssigen Phase gleich der Hälfte der Gesamtmasse, aber in dem Moment, wo der Punkt $C$ erreicht wird, sind auch die Phasen identisch geworden: es verschwindet also die Flüssigkeitsoberfläche und es werden Erscheinungen beobachtet (kritische Erscheinungen: Schlieren, blaue Nebel usw.),[1] welche sich mit den nämlichen Erscheinungen bei einheitlichen Stoffen genau decken. Das bezügliche Gemisch befindet sich in dem Momente im kritischen Zustande.

Das Gemisch $x$ ist noch unterhalb seiner kritischen Temperatur, das Gemisch $x'$ ist schon oberhalb seines kritischen Punktes und doch spaltet sich dasselbe noch in zwei Phasen.

Ein Gemisch, dessen $x$-Linie jenseits $C'$ liegt, bleibt bei allen Volumen homogen, da dieselbe die Grenzkurve nicht schneidet. Es ist also $C'$ ein kritischer Punkt in dem Sinne, daß jenseits desselben ein Gemisch nicht in zwei Phasen auftreten kann; wir werden diesen Punkt den zweiten, d. h. höheren kritischen Punkt nennen. Komprimiert man ein Gemisch, dessen Zusammensetzung $x$ nur wenig kleiner ist als das $x$ im Punkte $C'$, so erscheint noch eben eine Spur von Flüssigkeit, welche aber bei weiterer Kompression wieder bald verdampft. Man bemerke, daß diese Flüssigkeit sich bezüglich Volum und Gehalt erheblich vom koexistierenden Dampf unterscheiden kann; die Flüssigkeitsoberfläche wird also deutlich definiert sein und ihr Anblick würde für sich selbst allein den Beobachter gar nicht an einen kritischen Punkt denken lassen. Fassen wir das obenstehende noch einmal zusammen; während einheitliche Stoffe nur einen kritischen Punkt haben, sind die kritischen Eigenschaften bei Gemischen gewissermaßen über zwei kritische Punkte verteilt; die eigentlichen kritischen Erscheinungen werden im ersten kritischen Punkte $C$ auftreten, der zweite kritische Punkt $C'$ gibt die Grenze an, jenseits deren keine Spaltung in zwei Phasen möglich ist; zwischen diesen Punkten trägt die Kondensation den eigentümlichen Charakter der retrograden Kondensation.

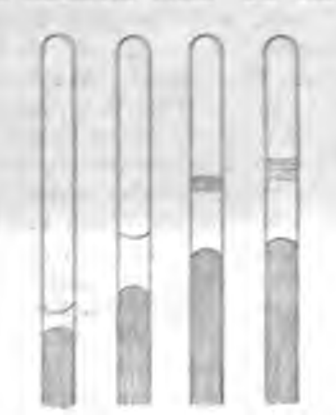
Im obigen haben wir angegeben, wie die Verflüssigung und Verdampfung bei bestimmter Temperatur für Gemische verschiedener Zusammensetzung vor sich gehen soll: unschwer ist es, daraus die Erscheinungen für ein bestimmtes Gemisch bei verschiedener Temperatur herzuleiten. Bei niedriger Temperatur ist die Kondensation normal, d. h. bei Kondensation entsteht eine dichtere Phase — Flüssigkeit —, die regelmäßig zunimmt, bis das ganze Gemisch flüssig ist. Nähert sich die Temperatur, bei welcher die Kondensation verfolgt wird, dem kritischen Gebiete, so bemerkt man, daß die Flüssigkeitsoberfläche, wenn das Gemisch dem Ende der Kondensation nahe kommt, immer flacher wird: endlich

[1] Auf die Natur dieser Erscheinungen im allgemeinen soll hier nicht eingegangen werden: das Problem, so weit es noch als ungelöst zu betrachten ist, betrifft einheitliche Stoffe ebenso wie Gemische, und kritische Punkte zwischen flüssigen Schichten wie zwischen Dampf und Flüssigkeit.

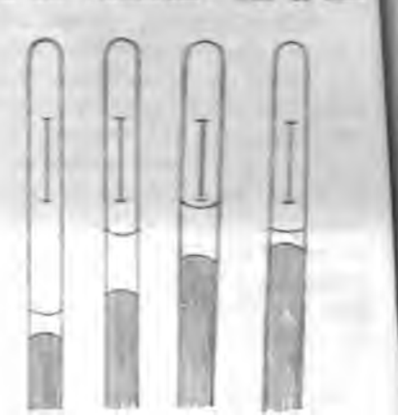
eine Temperatur erreicht, bei welcher die Flüssigkeit nicht mehr den ga
um der Substanz erfüllen kann, weil die Trennungsfläche zwischen ihr und d
mpfe verschwindet: diese Temperatur ist die erste kritische Temperatur
isches; oberhalb dieser ersten kritischen Temperatur tritt noch Verflüssi
aber nur in der Form von retrograder Kondensation, d. h. die Menge d
eit nimmt zuerst zu und dann wieder bis Null ab, während die Ob
derselben um so besser definiert ist, je höher die Temperatur ist, b
ein Punkt erreicht wird, wo die Menge der im Maximum entstehe
gkeit bis auf Null gesunken ist: oberhalb dieses Punktes findet ke
nung in Phasen statt; dieser Punkt ist der zweite kritische Punkt des G
ches.

## Beobachtungen. Verzögerungserscheinungen.

Die Beobachtungen sind mit diesen aus der Theorie vorausgesagten Erscheinungen in völliger Übereinstimmung; bei den ersten Untersuchungen über die kritischen Erscheinungen bei Gemischen war dieses nicht der Fall;[1] es wurde damals schon bemerkt, daß die Menge der Flüssigkeit bei der Kompression nicht unbegrenzt zunimmt, aber retrograde Kondensation wurde nicht beobachtet; statt dessen fand man, daß bei einer Reihe von Temperaturen die Flüssigkeitsoberfläche bei der Kompression allmählich verschwimmt und endlich verschwindet, während nach der Theorie dies Phänomen nur bei einer bestimmten Temperatur stattfinden sollte. Bei den Untersuchungen des Verfassers[2] war es sch




Figur 19.



Figur 20.

im Anfang wünschenswert erschienen, mit Rücksicht auf die Verzögerungserscheinungen einen Rührer in dem Kompressionsrohr anzubringen (p. 5) und es wurde dann, noch ehe die oben entwickelte Theorie ausgearbeitet war, in der Nähe des kritischen Punktes die retrograde Bewegung der Flüssigkeitsoberfläche einige Male beobachtet, ohne jedoch als die normale Erscheinung erkannt zu werden. Als er dann aber die $vx$-Grenzkurve, welche in der van der Waalsschen Abhandlung vorkommt,[3] näher zu studieren begann, zeigte sich bald, wie sich nach der Theorie die Erscheinungen darbieten sollten, und wurde dann auch das vollständige Bild erhalten. Das unrichtige Phänomen, wie es von andern erhalten war und auch immer ohne Rühren beobachtet wird, ist also eine Folge

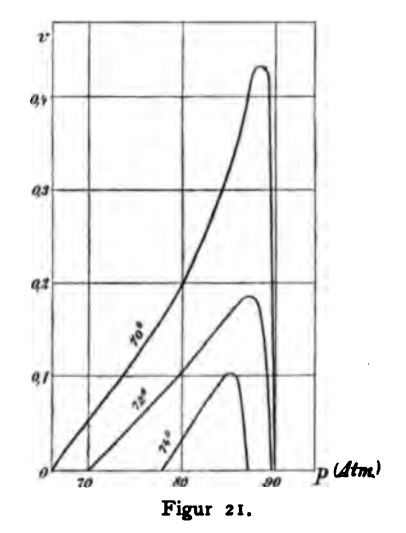
[1] L. Cailletet, Compt. Rend. **90.** p. 210 (1880); L. Cailletet et P. Hautefeuille, Compt. Rend. **92.** p. 901 (1881); J. D. van der Waals, Kontinuität I. p. 153 (1899); Th. Andrews, Phil. Trans. **178.** p. 57 (1888); S. v. Wroblewski, Wied. Ann. **26.** p. 134 (1885). — [2] Im Physikalischen Laboratorium zu Leiden, unter Leitung des Herrn Prof. H. Kamerlingh Onnes. — [3] J. D. van der Waals, Kontinuität II. p. 48 (1890).

der Verzögerung, welche von dem Rührer sofort gehoben wird.[1] In der Figur 19 ist der von ANDREWS erhaltene und ohne Rühren immer sich zeigende Kondensationsvorgang reproduziert, während die Figur 20 das Phänomen der retrograden Kondensation, wie es ohne Verzögerung durch Rühren auftritt, wiedergeben möge.

Die Tabelle enthält die ersten betreffenden Beobachtungen des Verfassers bei einem Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl.

Gemisch von Chlormethyl und Kohlensäure ($x = 0{,}41$); $t = 105^0$.

| Gesamtvolum | Volum der Flüssigkeit | Druck in Atmosphären |
|---|---|---|
| 117,9 | 0 | 73,3 |
| 99,6 | 3,9 | 77,2 |
| 81,2 | 8,2 | 81,8 |
| 81,0 | 8,6 | 81,8 |
| 78,6 | 7,6 | 82,4 |
| 77,3 | 4,3 | 83,1 |
| 75,3 | 4,7 | 83,3 |
| 75,4 | 2,8 | 83,5 |
| 74,3 | 2,5 | 83,8 |
| 74,0 | 0 | 83,8 |



Figur 21.

Über den genauen Gang der retrograden Kondensation sind nachher von VERSCHAFFELT[2] und CAUBET[3] Untersuchungen gemacht worden: es hat sich dabei die oben erwähnte Tatsache, daß die Flüssigkeit bei der Kompression viel schneller abnimmt, als sie zuerst zunimmt, noch näher bestätigt. Die Figur 21 bezieht sich auf ein von CAUBET untersuchtes Gemisch von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd und bestätigt die theoretischen Voraussagungen vollständig; das maximale Volum der Flüssigkeit vermindert sich in dem Maße, wie die Entfernung von der kritischen Temperatur wächst; die erste (eigentliche) kritische Temperatur für das bezügliche Gemisch lag bei 68°, die zweite kritische Temperatur ist offenbar bei 74° fast erreicht.

## Abweichung von der Theorie: Einfluß der Schwerkraft auf die kritischen Erscheinungen.[4]

In einer Hinsicht weichen die Erscheinungen in der Nähe der kritischen Punkte von den obigen theoretischen Ergebnissen ab: während nach der Theorie das kritische Phänomen nur bei einer bestimmten Temperatur, der ersten kritischen Temperatur, auftreten sollte, wird es tatsächlich sowohl bei etwas niedrigeren wie bei höheren Temperaturen beobachtet, im ersteren Falle oberhalb der Mitte des vom Gemisch eingenommenen Raumes, im letzteren Falle unterhalb derselben. Es erklärt sich diese Abweichung aus dem Einfluß der Schwere, welche schon von GOUY[5] zur Erklärung von ähnlichen Abnormalitäten bei einheitlichen Stoffen herangezogen war. Dieser Einfluß ist in dem kritischen Gebiete darum so erheblich, weil die Stoffe dort viel stärker zusammendrückbar

[1] Für frühere Erklärungsversuche vergl. noch: J. JAMIN, Compt. Rend. **96.** p. 1448 (1883); P. DUHEM, J. de Phys. (2) **74.** p. 198 (1888). — [2] J. E. VERSCHAFFELT, Dissertation. Leiden (1899). — [3] F. CAUBET, Z. Physik. Chem. **40.** p. 303 (1902). — [4] J. P. KUENEN, Comm. Leiden. No. 17 (1895). — [5] A. GOUY, Compt. Rend. **115.** p. 720 (1892); **116.** p. 1289 (1893).

wieder bis zum Verschwinden ab: dieser Vorgang heißt retrograde Kondensation der zweiten Art.[1] Übrigens sind die beiden Fälle ganz analog: die kritischen Erscheinungen für ein bestimmtes Gemisch sind nämlich offenbar folgende: unterhalb einer bestimmten Temperatur, der ersten kritischen Temperatur, normale Kondensation, in der Nähe dieser Temperatur die kritischen Phänomene, oberhalb derselben und unterhalb der zweiten kritischen Temperatur retrograde Kondensation der zweiten Art, endlich oberhalb der letzteren keine Spaltung in Phasen.

Es ist zurzeit noch kein Fall gefunden worden, wo diese aus der Theorie vorauszusagenden Erscheinungen deutlich beobachtet worden sind und doch sind mehrere Substanzenpaare untersucht worden, für welche nach der Theorie die relative Lage der zwei kritischen Punkte die eben betrachtete sein muß; die zwei kritischen Punkte scheinen einander immer so nahe zu liegen, daß die kleinen Temperaturschwankungen bei den Beobachtungen, die nicht ganz zu vermeidenden Beimischungen von Gas, und endlich der Einfluß der Schwere, welche in analoger Weise wirkt wie im ersteren Falle, die Erscheinung der retrograden Kondensation fast ganz verdecken; aber die Theorie fußt auf so sicheren Grundlagen, daß das Phänomen zweifellos besteht und auch früher oder später zur Beobachtung kommen wird. Daß die Flüssigkeitsoberfläche in diesem Falle durch Kompression deutlicher wird, ist bei Gemischen von Wasser und Propylalkohol, wo retrograde Kondensation zweiter Art vorkommen soll, schon beobachtet worden.[2]

Betrachtet man die Figur 12, so sieht man, daß dieser Fall sich u. a. zeigen wird, falls die erste Komponente, d. h. diejenige, welche die niedrigeren Dampfdrucke aufweist, zuerst ihre kritische Temperatur erreicht: es kommen solche Fälle tatsächlich vor, aber die Erfahrung lehrt, daß dann immer weitere Komplikationen dazukommen, indem es dann z. B. auf der Grenzkurve ein Maximum im Dampfdruck gibt, wie es auch in der Figur 22 angenommen ist; wie wir weiter unten sehen werden, hat diese Kombination von Abnormitäten zur Folge, daß nur für einen Teil der Gemische die zwei kritischen Punkte die jetzt betrachtete Lage haben, während die übrigen Gemische dem ersteren Typus zugehören; auch kann der zweite Typus den erwähnten Abnormitäten zufolge noch in anderen Fällen als dem oben aus der Figur hergeleiteten vorkommen, wie später gezeigt werden soll.[3]

## Maximum- oder Minimumgemisch im kritischen Punkte.

Es kann der kritische Punkt $C$ ausnahmsweise mit dem zweiten kritischen Punkte $C'$ zusammenfallen: in diesem besonderen Falle findet sich keine retrograde Kondensation vor, und das Gemisch, dessen $x$-Linie durch den doppelten Punkt $CC'$ geht, verhält sich dort, wie eine einheitliche Substanz; in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes verlaufen die geraden Linien, welche koexistierende Phasen verbinden, den $v$-Achsen parallel: hieraus kann man schon ersehen, daß ein Gemisch, für welches die zwei kritischen Punkte zusammen-

[1] Duhem hat diesen Vorgang nachher „retrograde Verdampfung" benannt: J. phys. Chem. **5**. p. 91 (1901). — [2] J. P. Kuenen & W. G. Robson, Phil. Mag. (6) **4**. p. 120 (1902). — [3] Es hat van der Waals (Die Kontinuität usw., II. Teil, p. 161) mir eine unrichtige Aussage über die Bedingungen für das Vorhandensein retrograder Kondensation zweiter Art zugeschrieben: da er keine bestimmte Stelle aus meinen Abhandlungen zitiert, weiß ich auch nicht, worauf seine Meinung beruht. Ich habe, so viel ich weiß, die fragliche Erscheinung nimmer, jedenfalls nicht absichtlich, auf den Fall, wo die Komponente mit den höheren Dampfdrucken zugleich die höhere kritische Temperatur hat, beschränkt, sondern nur gesagt, z. B. Phil. Mag. (5) **40**. p. 176 (1895), daß dieselbe im genannten Falle notwendig bestehen muß; daß es noch andere Fälle gibt, ist selbstverständlich und ein solcher Fall wurde schon in meiner ersten diesbezüglichen Abhandlung gezeichnet, Commun. Leiden. No. 13. p. 16 (1894).

fallen, zugleich einen maximalen oder minimalen Dampfdruck aufweisen (p. 51): Maximum- oder Minimumgemische verhalten sich also auch im kritis Punkte wie einheitliche Stoffe.

## Konowalows Gesetze im kritischen Gebiete.

Den obigen Anführungen können wir noch die Bemerkung hinzufü daß im Falle retrograder Kondensation die früher betrachteten KONOWALOWS Regeln nicht mehr gelten:[1] erstens bemerkt man, daß in der Nähe vo (Figuren 18, 22) die koexistierenden Phasen die Grenzkurve entlang in entge gesetzter Richtung fortschreiten, was mit dem ersten Gesetze in Widersp ist; daraus folgt unmittelbar, daß auch das zweite Gesetz hinfällig wird: es ni der Druck zu oder ab, während die Zusammensetzung der einen Phase zu, jenige der anderen Phase abnimmt. Bei dem Beweise der fraglichen Re wie derselbe von KONOWALOW und anderen geführt worden ist, wird gew lich stillschweigend als selbstverständlich angenommen, daß bei Volumvergr rung die Dampfphase notwendig auf Kosten der Flüssigkeit zunimmt, und gekehrt, was aber im kritischen Gebiete nicht zutrifft.

Mittels der thermodynamischen Formel kann diese Sache noch etwas n präzisiert werden; wenn der kritische Punkt $C$ der $x$-Achse zugewendet ist, offenbar die Zusammensetzung der Dampfphase im Punkte $C'$ durch ein M mum: in der Formel

$$\left\{v_1 - v_2 - (x_1 - x_2)\frac{\partial v_2}{\partial x_{2p}}\right\} dp = v_{12}\,dp = (x_1 - x_2)\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^{\,2}}\,dx_2$$

ist dort also $dx_2$ gleich null zu setzen, und bedenken wir, daß $\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^{\,2}}$ in $C'$ tiv ist, so muß $v_{12}$ gleich null sein. An der Dampfseite ist, wie schon ge wurde (p. 47), diese Größe negativ und jenseits $C'$ muß dieselbe daher po werden. In dieser Gegend muß also die Verdampfung einer Spur von Flü keit bei konstantem Drucke eine Volumverminderung verursachen, wie oben wähnt wurde. Fährt man die Grenzlinie entlang fort, so sieht man, daß kritischen Punkte $C$ der Ausdruck $v_{12}$ wieder den Wert null annimmt, da $v_1 = v_2$ und $x_1 = x_2$ werden; aber hier hat kein Zeichenwechsel Platz: wissen ja schon, daß $v_{12}$ an der flüssigen Seite positiv ist.

Ähnliches gilt für den Fall, wo $C$ an der anderen Seite von $C'$ liegt: hie brauchen wir nicht noch einzugehen.

## Kondensationserscheinungen unter anderen Umständen.

Im obigen war fortwährend von den Kondensationserscheinungen bei isothermen Kompression oder Expansion die Rede: dieselben sind denn a experimentell die wichtigsten. Man kann aber auch die Frage stellen, wie Phasenmengen sich unter anderen äußeren Bedingungen ändern werden, beispi weise bei Erhitzung oder Abkühlung unter konstantem Drucke oder bei un ändertem Gesamtvolum. Auch dann können Gemische im kritischen Gebi die Erscheinung des Zurücklaufens der Flüssigkeitsoberfläche zeigen. Für Analyse dieser Fälle bediene man sich anderer als der isothermen Gre kurven, aber auf die Entwickelung dieser Probleme wollen wir hier v zichten.

---

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II, p. 134 (1900).



## Definition von Gas, Dampf und Flüssigkeit.

Es ist wohl nicht überflüssig in diesem Zusammenhang die Bedeutung der Ausdrücke Gas, Dampf und Flüssigkeit etwas näher zu untersuchen; in dem Gebrauch derselben herrscht, sogar bei einheitlichen Stoffen, noch immer eine bedauerungswerte Verwirrung. Der Unterschied, der gewöhnlich zwischen Gas und Dampf gemacht wird, ist nicht unbedenklich: setzt sich aus einer Phase bei isothermer Kompression eine dichtere Phase, Flüssigkeit, ab, so nennt man sie Dampf: sonst heißt sie Gas oder wahres Gas. Eine Flüssigkeit ist dann offenbar eine Phase, woraus bei isothermer Volumvergrößerung eine leichtere Phase zum Vorschein kommt. Augenscheinlich wird bei dieser Definition eine nicht zu verteidigende Rolle der kritischen Isotherme zugeschrieben und man könnte mit gleichem Rechte oder Unrechte die kritische Isopieste, d. h. Linie konstanten Druckes, als die Scheidungslinie zwischen Gas einerseits und Dampf und Flüssigkeit anderseits annehmen. Die Kontinuitätstheorie widersetzt sich eben ganz der Annahme eines solchen Unterschieds: ist nur eine Phase vorhanden, so soll durchaus zwischen Flüssigkeit, Dampf und Gas kein Unterschied gemacht werden; im Falle, wo zwei Phasen koexistieren, kann man der schwereren den Namen Flüssigkeit, der leichteren den Namen Dampf beilegen: sobald aber entweder die Dampfphase über der Flüssigkeit oder die Flüssigkeit aus dem Dampfe verschwunden ist, d. h. wenn der Zustand außerhalb der Grenzkurve fällt, darf logisch kein Unterschied in der Benennung beibehalten werden. Die hier verteidigte Methode ist natürlich mit dem alltäglichen Gebrauche der fraglichen Ausdrücke in guter Übereinstimmung.

Betrachten wir jetzt Gemische vom nämlichen Gesichtspunkte: außerhalb der Grenzlinie nenne man das Gemisch weder flüssig noch dampfförmig; auf der Grenzkurve selbst soll der kritische Punkt $C$ als der Scheidepunkt zwischen Flüssigkeit und Dampf betrachtet werden: liegt $C$ wie in Figur 18 nach der flüssigen Seite der Grenzkurve, so wird sich beim Komprimieren eines Gemisches aus demselben immer eine dichtere Phase, also eine Flüssigkeit bilden; liegt der kritische Punkt $C$ auf der anderen Seite wie in Figur 22, so kann es vorkommen, daß bei der Kompression ein Dampf zum Vorschein kommt und der übrige Teil heiße dann flüssig; ähnliches gilt für die Expansion, wie nicht näher gezeigt zu werden braucht. Es wäre nicht nur überflüssig, sondern sogar verwirrend auch im homogenen Zustande zwischen Dampf und Flüssigkeit unterscheiden zu wollen.

## Lösung von Gas in Flüssigkeit.

Als spezieller Fall, wo die $v-x$-Figur den oben betrachteten allgemeinen Charakter trägt, sei noch besonders die Kombination einer Flüssigkeit, wie Wasser oder Äther, mit einem permanenten Gase, wie Luft oder Wasserstoff, erwähnt.

Das charakteristische Merkmal solcher Kombinationen sind zwei weit auseinander liegende kritische Temperaturen. Auf Untersuchungen des Absorptionsvermögens von Flüssigkeiten für Gase in quantitativer Hinsicht werden wir später zu sprechen kommen: hier wollen wir die Frage zu beantworten suchen, welche Änderungen beobachtet werden sollen, wenn immer größere Mengen eines permanenten Gases in eine Flüssigkeit hineingepreßt werden. Mit einer solchen Untersuchung hat sich KUNDT[1] einmal beschäftigt: sein Ausgangspunkt war die Frage, welchen Einfluß der Druck eines permanenten Gases auf die Kapillaritätskonstante einer Flüssigkeit ausübe, aber der nahe Zusammenhang dieser Frage mit dem allgemeinen Verhalten von Gemischen bei der Kondensation wurde von ihm schon richtig erkannt. Auf die Theorie der Kapillarität

[1] A. KUNDT, WIED. Ann. **12.** p. 538 (1881).

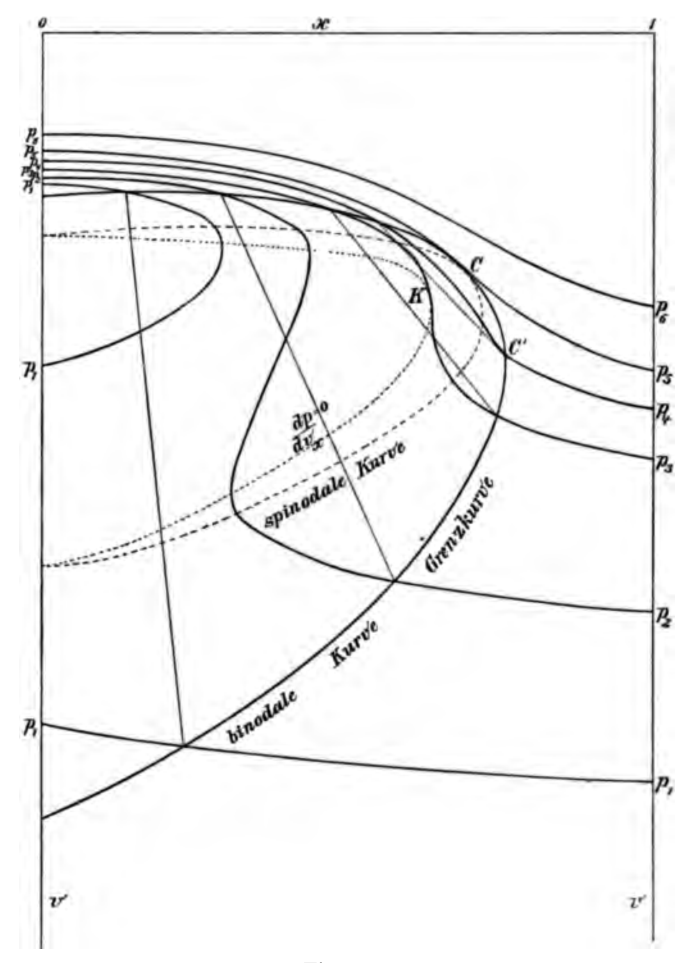
nischen kann hier nicht eingegangen werden:[1] nur soviel ist ohne weiteres r, daß dieselbe mit dem Unterschiede zwischen den Phasen, sowohl mit Hinsicht ihre Dichte wie auf ihren Gehalt, zusammenhängt, und daß sie um so kleiner n wird, je mehr die Phasen sich in ihrer Zusammensetzung und ihrer Dichte hern: im ersten kritischen Punkte ist ihr Wert offenbar gleich null. Die Kapil- ängt dann auch bei Gemischen nicht nur von der Temperatur sondern auch : ab, da durch Druckänderung bei konstanter Temperatur die Phasen len obigen Auseinandersetzungen allmählich ändern. Diese Schlüsse den KUNDTschen Beobachtungen bestätigt: es wurde ein kleines Kapil- in das Druckrohr hineingebracht und die Höhe der aufsteigenden ssäule beobachtet; dieselbe nahm bis auf die höchsten Drucke, etwa osphären, immer beträchtlich ab, wie es die Theorie verlangt. Ob man in en Versuchen bei fortwährender Druckerhöhung zuletzt die Konstante bis ll herabsetzen kann, d. h. ob man in der $v-x$-Figur den Punkt $C$ er- wird, hängt offenbar vom Gehalte des Gemisches ab: es gibt nämlich bei e nperatur nur ein Gemisch, dessen Zusammensetzung mit dem kritischen Gehalte übereinstimmt; ist in dem Augenblicke, wo die Grenzkurve erreicht wird, der Gehalt an Gas größer, als es dem kritischen Gemische zukommt, so wird die Flüssigkeit ganz verdampfen, im umgekehrten Falle wird sie den ganzen Raum anfüllen, und in keinem von beiden Fällen wird sich das fragliche kritische Phänomen zeigen; es hängt also der Erfolg auch teilweise von der Versuchsmethode ab: z. B. ob man fortwährend mehr Gas hineinpreßt oder nur komprimiert. Änderungen des Flüssigkeitsquantums beim Hineinpressen von Gasen wurden öfters, z. B. von SCHILLER,[2] beobachtet und die Erklärung dieser Erscheinung vom Standpunkte der allgemeinen Theorie bietet augenscheinlich keine hwierigkeiten dar: die Betrachtung der $v-x$-Figur zeigt, wie alles auf die relaen Mengen von Gas und Flüssigkeit ankommt.

## Mathematische Behandlung.

Wir müssen jetzt die Eigenschaften der $vx$-Figur, speziell in der Nähe des kritischen Punktes, noch etwas näher angeben. Die Figur 23[3] möge von dem Charakter der wichtigsten in Betracht kommenden Kurven eine allgemeine Vorstellung geben. Es sind dort, nebst der Grenzkurve selbst, auch die spinodale Kurve, wo $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_p} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2_v} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \, \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2_x}} = 0$ ist, die Kurve, für welche $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$ ist und einige Druckkurven, d. h. solche Kurven, auf welchen der Druck einen bestimmten konstanten Wert besitzt, gezeichnet worden. Die spinodale Kurve liegt ganz innerhalb der konnodalen Kurve und die Kurve, wo $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2_x} = -\frac{\partial p}{\partial v_x} = 0$, innerhalb der spinodalen: daß diese relativen Lagen mit der Bedeutung dieser Kurven in Einklang sind, wurde schon gezeigt (p. 36). Die zwei letzteren Kurven fangen auf der Achse in den nämlichen Punkten an: für die reine Substanz liegt nämlich die Grenze zwischen stabil und labil dort, wo $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, wie aus den be-

[1] Wir verweisen für dieselbe auf eine Abhandlung von VAN DER WAALS (Z. Physik. Chemie. **13.** p. 657 (1894) und eine Arbeit von A. VAN ELDIK. Dissertation. Leiden. 1898: dieselbe enthält auch Messungen über die kapillare Steighöhe bei Gemischen von Äthylen und Chlormethyl, welche bis an den ersten kritischen Punkt fortgesetzt sind. — [2] N. SCHILLER, WIED. Ann. **60.** p. 755 (1897). — [3] CH. M. A. HARTMAN, Dissertation. Leiden. Pl. I. Fig. 5 (1899); J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. Amsterdam. 22. Febr. 1902. Fig. 2.

kannten Eigenschaften der Isothermen in der $pv$-Figur unmittelbar zu ersehen ist; mit der analytischen Bedingung der Spinodalkurve streitet dieses auch nicht,




Figur 23.

da in den fraglichen Punkten nicht nur $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$, sondern auch nach der Formel auf p. 45 für $x = 0$ oder $x = 1$ $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \infty$.

## Druckkurven ($p$ = konstant).

Betrachten wir jetzt die Druckkurven; die beiden Schnittpunkte einer Druckkurve mit der konnodalen Kurve müssen offenbar koexistierende Phasen angeben: dieselben sind denn auch durch gerade Verbindungslinien verbunden worden. Dort wo eine Druckkurve die Kurve, wo $\frac{\partial p}{\partial v_x} = 0$, schneidet, ist, wie die Figur zeigt, $\frac{\partial x}{\partial v_p} = 0$: es ist ja im allgemeinen nach einer bekannten

gel für partielle Differentiation $\frac{\partial x}{\partial v_p} = -\frac{\frac{\partial p}{\partial v_x}}{\frac{\partial p}{\partial x_v}}$, während in den fraglichen kten $\frac{\partial p}{\partial x_v} \lesseqgtr 0$ ist.

Was die Druckkurve anbetrifft, welche durch den kritischen Punkt $C$ hingeht, so ersieht man aus der Art, wie die koexistierenden Phasen sich einander rn und in $C$ erreichen, sofort, daß die Druckkurve die Grenzkurve von n berühren muß. Es läßt sich weiter beweisen, daß die beiden Kurven $C'$ in dem gleichen Sinne gekrümmt sein müssen, wie auch in der Figur angeben ist. Es ist nämlich $v = \frac{\partial \zeta}{\partial p}$ und deshalb auch

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_p}.$$

Die Krümmung der Druckkurve hängt, ihrem Vorzeichen nach, von dem ersten Gliede dieser Gleichung ab und das zweite Glied ist augenscheinlich in dem durch die Figur dargestellten Falle positiv: es ist ja im kritischen Punkte (s. unten) $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_p} = 0$ und diese Größe ist innerhalb der spinodalen Kurve negativ und außerhalb der Grenzkurve positiv, nimmt also in $C$, wo der Druck höher ist als weiter auf der Grenzkurve, mit steigendem Drucke zu. Daraus geht hervor, daß die Druckkurve in der angegebenen Weise gekrümmt ist und daher die Grenzkurve umhüllt. Wenn der kritische Punkt $C$ an der anderen Seite von $C'$ liegt, ist, wie früher sich zeigte, der Druck auf der Grenzkurve in $C$ ein Minimum und daher $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p} < 0$: dann muß aber offenbar die Druckkurve wieder die Grenzkurve umhüllen. Die nämliche Eigenschaft gilt auch noch, wenn $C$ die Übergangslage einnimmt, wo es mit $C'$ zusammenfällt: dann ist $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$, wie eine einfache Überlegung zeigt, nicht gleich null, sondern unendlich groß.

## Spinodale und konnodale Kurven.

Wir können nun auch mittels der thermodynamischen Formel für den Dampfdruck,

$$\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1{}^2{}_p} = \frac{v_{21}}{x_2 - x_1} \frac{dp}{dx_1},$$

zeigen, daß im kritischen Punkte die konnodale und spinodale Kurve einander nicht nur treffen, sondern auch berühren. Wir nehmen als bewiesen an, daß in $C$ die Druckkurve die konnodale Kurve berührt, und daß also $\frac{dp}{dx_1} = 0$ ist: auch $v_{21}$ ist dort nach obigem gleich null, während $x_2 = x_1$; suchen wir also zunächst den Grenzwert von $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1}$. Im kritischen Punkte darf die Differenz zwischen $v_2$ und $v_1$ folgenderweise geschrieben werden:

$$v_2 = v_1 + (x_2 - x_1) \frac{\partial v_1}{\partial x_{1p}} + \frac{1}{2}(x_2 - x_1)^2 \frac{\partial^2 v_1}{\partial x^2_{1p}} + \ldots$$

und der Grenzwert der fraglichen Fraktion ist daher:

$$\text{Lim}\,\frac{v_{21}}{x_2 - x_1} = \text{Lim}\,\frac{v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\dfrac{\partial v_1}{\partial x_{1p}}}{x_2 - x_1} = \text{Lim}\,\frac{1}{2}(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1{}^2{}_p} = 0.$$

Es verschwindet dann auch das erste Glied der obigen Gleichung, was einfach sagen will, daß die spinodale Kurve, welche der Bedingung $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ genügt, durch den Punkt $C$ hindurchgeht.

Um zu beweisen, daß die Kurven einander berühren, suchen wir den Wert von $\frac{d}{d x_1}\,\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_p}$ längs der konnodalen Kurve. Durch Differentiation ergiebt sich unmittelbar:

$$\frac{d}{d x_1}\left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1{}^2{}_p}\right) = \frac{v_{21}}{x_2 - x_1}\,\frac{d^2 p}{d x_1{}^2} + \frac{1}{x_2 - x_1}\,\frac{d v_{21}}{d x_1}\,\frac{d p}{d x_1} - \frac{v_{21}}{(x_2 - x_1)^2}\left(\frac{d x_2}{d x_1} - 1\right)\frac{d p}{d x_1}.$$

Im kritischen Punkte ist $\frac{dp}{dx} = 0$, $\frac{v_{21}}{x_2 - x_1} = 0$; weiter ist, wie die obige Formel zeigt, $\text{Lim}\,\frac{v_{21}}{(x_2 - x_1)^2} = \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1{}^2{}_p}$. Das Verhältnis $\frac{d x_2}{d x_1}$ ist in $C$ gleich $-1$. Entwickelt man $\frac{d v_{21}}{d x_1}$, so ergibt sich:

$$\frac{d v_{21}}{d x_1} = \frac{d v_2}{d x_2}\,\frac{d x_2}{d x_1} - \frac{d v_1}{d x_1} - \left(\frac{d x_2}{d x_1} - 1\right)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1p}} - (x_2 - x_1)\frac{d}{d x_1}\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_{1p}}\right).$$

Da die Drucklinie die Grenzkurve berührt, darf in diesem Ausdrucke $\frac{d v_2}{d x_2} = \frac{d v_1}{d x_1} = \frac{\partial v_1}{\partial x_{1p}}$ gesetzt werden, und derselbe reduziert sich auf $-(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1{}^2{}_p}$. Substituiert man die gefundenen Grenzwerte in obige Gleichung, so verschwindet das zweite Glied vollständig. Es ist deshalb $\frac{d}{d x_1}\left(\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1{}^2{}_p}\right) = 0$, d. h. die spinodale Kurve berührt die Grenzkurve in $C$. Letztere Gleichung läßt sich augenscheinlich noch in der einfachen Form $\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3_p} = 0$ schreiben.

## Metastabile Kondensation.

Schließlich wollen wir noch auf einen bemerkenswerten Umstand hinweisen; eine der $v$-Achse parallele Linie, welche die konnodale Kurve in der unmittelbaren Nähe von $C'$ schneidet, braucht die spinodale Kurve gar nicht zu treffen und tritt dann auch nicht in den labilen Teil der Figur hinein; das entsprechende Gemisch könnte also, falls die Umstände für Verzögerung günstig wären, bei konstanter Temperatur ganz auf metastabilem Wege kondensiert werden oder umgekehrt, ohne sich in zwei Phasen zu spalten. Von einem theoretischen Gesichtspunkte ist diese Möglichkeit jedenfalls sehr interessant: bei einheitlichen Stoffen ist dieser Vorgang sogar theoretisch unmöglich, da alle Isothermen unterhalb des kritischen Punktes ein labiles Stück besitzen.

## Einfluß der Schwerkraft auf ein binäres Gemisch.[1]

Um den Einfluß der Schwere auf die kritischen Erscheinungen kennen zu lernen, muß derselbe zunächst im allgemeinen untersucht werden, und wir haben

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 30 ff. (1900); J. P. KUENEN, Comm. phys. Lab. Leiden. No. 17 (1895); W. H. KEESOM, Commun. No. 88 (1903). Dissertation. Amsterdam (1904). Über den Einfluß der Zentrifugalkraft auf ein binäres Gemisch vergl. G. BREDIG, Zeitschr. f. physikal. Chem. 17. p. 459 (1895), daselbst auch ältere Literatur. G. BREDIG und HABER, Zeitschr. f. angew. Chem. 1904. p. 452, sowie G. QUINCKE, WIED. Ann. 59. p. 469 (1896), SOLVAY-VAN'T HOFF, Zeitschr. f. Elektrochemie. 9. p. 724 (1903).

auf die Herleitung der ursprünglichen Gleichgewichtsbedingungen zurückgreifen. Der Zustand des Gemisches hängt in diesem Falle von der Höhe über einem willkürlich gewählten Niveau ab und ändert sich daher kontinuierlich mit der Höhe: fassen wir aber zwei bestimmte auf verschiedener Höhe gelegene Punkte 1 und 2 ins Auge, so gilt offenbar die nämliche Bedingung wie vorher, nämlich:

$$\frac{\partial Z_1}{\partial m_{a_1}} = \frac{\partial Z_2}{\partial m_{a_2}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial Z_1}{\partial m_{b_1}} = \frac{\partial Z_2}{\partial m_{b_2}}.$$

Es hat aber jetzt $Z$ eine andere Bedeutung wie dort: es muß nämlich dem gewöhnlichen thermodynamischen Potential das Potential der Schwerkraft hinzugefügt werden; für eine Phase, welche eine Gesamtmasse $m_a + m_b$ hat, besitzt dasselbe den Wert $(m_a + m_b)hg$, wo $h$ die Höhe andeutet. Es ist deshalb jetzt:

$$Z = (m_a + m_b)\zeta + (m_a + m_b)hg \quad \text{oder} \quad \text{(B)}\ Z = \left(\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b}\right)\zeta + (m_a + m_b)hg,$$

je nachdem Masseneinheiten oder Moleneinheiten verwendet werden. Drücken wir wieder die obigen Bedingungen mittels der Größe $x$ aus, so erhalten wir im ersteren Falle (A):

$$\frac{\partial Z}{\partial m_a} = \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} + hg \quad \text{und} \quad \frac{\partial Z}{\partial m_b} = \zeta + (1 - x)\frac{\partial \zeta}{\partial x} + hg$$

und deshalb:

$$\zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} + h_1 g = \zeta_2 + x_2\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} + h_2 g \quad \text{und} \quad \zeta_1 + (1 - x_1)\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} + h_1 g =$$
$$\zeta_2 + (1 - x_2)\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} + h_2 g,$$

woraus durch Subtraktion hervorgeht:

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}.$$

(B) Bei Verwendung von Molekulareinheiten ergibt sich:

$$\frac{\partial Z}{\partial m_a} = \frac{1}{M_a}\left(\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right) + hg \quad \text{und} \quad \frac{\partial Z}{\partial m_b} = \frac{1}{M_b}\left\{\zeta + (1 - x)\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right\} + hg$$

und dann für die Bedingungen:

$$\zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} + h_1 M_a g = \zeta_2 - x_2\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} + h_2 M_a g \quad \text{und} \quad \zeta_1 + (1 - x_1)\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} +$$
$$h_1 M_b g = \zeta_2 + (1 - x_2)\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} + h_2 M_b g.$$

Durch Kombination dieser beiden Gleichungen erhalten wir die einfachere Bedingung:

$$\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} + h_1(M_b - M_a)g = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} + h_2(M_b - M_a)g.$$

Es gestalten sich also die Gleichungen merklich einfacher, falls Masseneinheiten angewandt werden, und wir wollen das denn auch bei unseren Betrachtungen tun. Bemerken wir zunächst, daß die weitere Gleichung $p_1 = p_2$ jetzt nicht gilt, da der Druck mit der Höhe abnimmt: der Zusammenhang zwischen $p$ und $h$ läßt sich mittels der Gleichung $dp = -\frac{g}{v}dh$ ausdrücken. Dieselbe

ergibt sich durch Differentiierung der obigen ersten Bedingungsgleichung $\zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} + hg =$ konstant, aber kann auch unmittelbar nach bekannten hydrodynamischen Prinzipien hingeschrieben werden. Der Zusammenhang zwischen Höhe und Zusammensetzung wird durch Differentiierung der zweiten Bedingung $\frac{\partial \zeta}{\partial x} =$ konstant erhalten; es ist nämlich offenbar:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_p} dx + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial p} dp = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2_p} dx + \frac{\partial v}{\partial x_p} dp = 0,$$

und hierin kann der Ausdruck für $dp$ aus der obigen Gleichung substituiert werden.

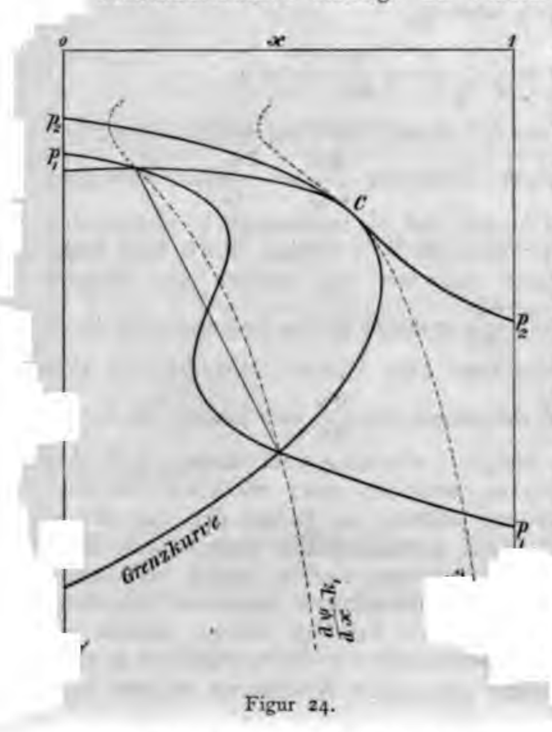
Aus der früher (p. 32) bewiesenen Beziehung $\frac{\partial \zeta}{\partial x_p} = \frac{\partial \psi}{\partial x_v}$ und der obigen zweiten Gleichgewichtsbedingung, geht hervor, daß die miteinander koexistierenden Phasen auf der $\psi$-Fläche, und daher auch in der $vx$-Figur, durch eine Reihe von Punkten dargestellt werden, welche zusammen ein kürzeres oder längeres Stück einer Kurve bilden, auf welcher $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ konstant ist; die Eigenschaften dieser Kurven, welche wir Gravitationskurven oder nach KAMERLINGH ONNES[1] Substitutionskurven nennen können, sind denjenigen für $\frac{\partial \psi}{\partial v} =$ konstant, d. h. für die Druckkurven, ganz analog. In einiger Entfernung vom kritischen Punkte schneiden die beiden Sätze von Kurven einander unter endlichen Winkeln; schreitet man also eine Substitutionskurve entlang, so ändert sich der Druck, und die Druckänderungen, welche in einer verhältnismäßig kurzen Säule eines Gemisches von der Schwere hervorgebracht werden, sind so gering, daß schon eine äußerst kleine Bewegung auf der Substitutionskurve denselben entspricht. In dem kritischen Punkte ist das aber nicht der Fall: wir können nämlich beweisen, daß letztere Kurve gerade wie die Druckkurve die Grenzkurve in dem kritischen Punkte berührt und dort sogar die gleiche Krümmung besitzen muß, wie die Druckkurve.

Die erstere Eigenschaft folgt aus der Überlegung, daß in koexistierenden Phasen im allgemeinen $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ den gleichen Wert hat, und genau wie wir früher aus der Gleichheit von $\frac{\partial \psi}{\partial v}$ auf Berührung zwischen Druckkurve und Grenzkurve schließen konnten, können wir hier den analogen Schluß für die Substitutionskurve ziehen. Die oben bewiesene Differentialgleichung für die Kurve führt auch zu dem nämlichen Ergebnisse: im kritischen Punkte ist nämlich $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = 0$ und $\frac{\partial v}{\partial x_p} \lesseqgtr 0$; es muß also $\frac{dp}{dx}$ verschwinden, was einfach aussagt, daß die Kurve ein Element mit der Druckkurve gemein hat. Diese Gleichung zeigt überdies, daß die beiden Kurven einander schneiden müssen: außerhalb der Grenzkurve ist nämlich $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ positiv und das Vorzeichen von $\frac{\partial v}{\partial x_p}$ ändert sich auch nicht; es kehrt daher das Vorzeichen von $dp$ mit dem Zeichen von $dx$ um, d. h. die Substitutionskurve und Druckkurve schneiden einander. Zwei Kurven, welche sich in einem Punkte berühren und schneiden, haben eine Berührung zweiter Ordnung und deshalb die gleiche Krümmung. Daß $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ für die Substitutionskurve und

[1] H. KAMERLINGH ONNES, Commun. Leiden. No. 59 (1900).

die Druckkurve den nämlichen Wert besitzt, kann auch leicht analytisch mittels der Formeln gezeigt werden.

In der Nähe des kritischen Punktes fallen also die beiden Kurven über ...ere Strecke hin fast zusammen und die kleinen Druckänderungen in einem ...ntierrohre entsprechen dort also einer verhältnismäßig großen Bewegung ...ubstitutionskurve entlang. Es werden sich die Zustände im Rohre merklich in Dichte und Gehalt unterscheiden. Die Figur 24[1] gibt die relative Lage der beiden Kurven in einem speziellen Falle an. Ob die Gemische sich vorwiegend in Gehalt oder in Dichtigkeit unterscheiden werden, hängt augenscheinlich von der Lage des kritischen Punktes ab: wie weiter unten sich ergeben wird, ist die Grenzkurve für das Gleichgewicht zwischen zwei Flüssigkeiten in dem kritischen Punkte der $x$-Achse merklich parallel und es sind dann speziell Änderungen in der Zusammensetzung zu erwarten.




Figur 24.

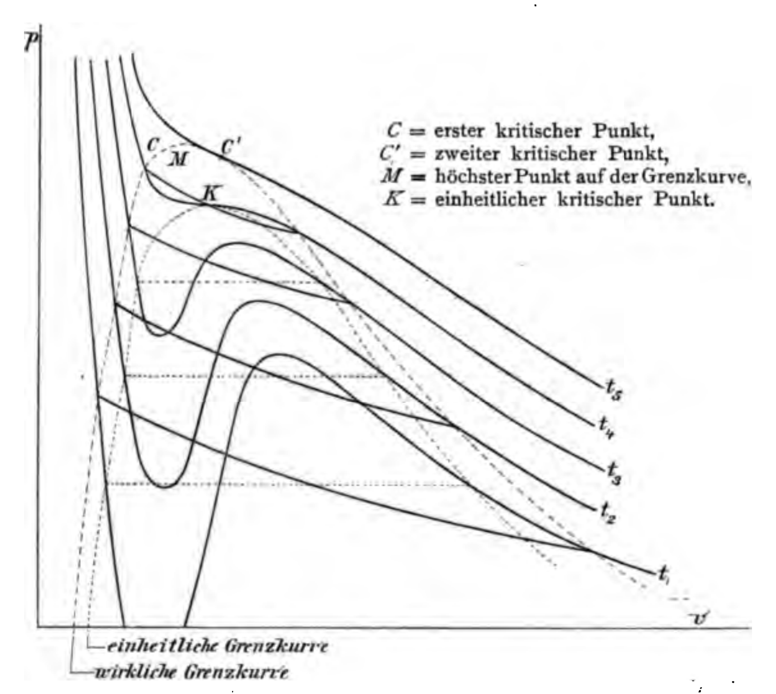
Das kritische Phänomen wird sich nun in dem Rohre dort zeigen, wo das Gemisch genau die kritischen Werte von $v$ und $x$ aufweist; bei der kritischen Temperatur des ganzen Gemisches, als homogen betrachtet, wird dasselbe ungefähr in der Mitte des Rohres auftreten. Ist die Temperatur etwas von dieser Temperatur verschieden, so kann das Stück der Substitutionskurve, welches die Zustände im Rohre darstellt, mit einem anderen als seinem mittleren Punkte die Grenzkurve in $C$ berühren, und es wird dann das fragliche Phänomen oberhalb oder unterhalb der Mitte des Rohres zum Vorschein kommen: das ist ganz mit den früher schon erwähnten Erscheinungen in Übereinstimmung. Bei einheitlichen Stoffen, wo der Gehalt konstant ist und nur die Dichtigkeit von der Höhe abhängt, kann das kritische Phänomen nur bei einer bestimmten Temperatur beobachtet werden, und die Stelle, wo sich das Niveau zeigen wird, hängt dann vom Volum der Substanz ab.

## Druck-Volum-Diagramm für bestimmtes Gemisch.[2]

Mit Hilfe der obigen Ergebnisse kann nun auch die $p-v$-Figur auf p. 53 vervollständigt werden. Die Isothermen in der Figur 25 gehören alle dem nämlichen Gemische zu, aber verschiedenen Temperaturen. Die Kondensationspunkte sind durch eine Grenzkurve verbunden worden und die kritische Isotherme berührt dieselbe im zweiten kritischen Punkt $C'$; der erste kritische Punkt $C$ liegt anderswo auf der Grenzkurve: die Figur kann augenscheinlich die eigentliche Natur der kritischen Gegend garnicht zur Anschauung bringen. Im normalen Falle retrograder Kondensation erster Art liegt $C$ links von $C'$, aber er kann

[1] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Leiden. **59A.** Plate II. Fig. 3. 1900; J. P. Kuenen, ib. No. 17. — [2] J. D. van der Waals, Kontinuität I. p. 154 ff.; J. P. Kuenen, Science Progress. April 1897. p. 258.

dann noch entweder zur Linken oder zur Rechten vom Punkte $M$ liegen, wo der Druck auf der Grenzkurve für das fragliche Gemisch seinen höchsten Wert erreicht. Nach der Formel $\left(\frac{dp}{dt}\right)_x = \frac{w_{21}}{v_{21}}$ (p. 40) gilt für $M$ die Bedingung $w_{21} = 0$. Auf p. 42 fanden wir für diese Größe den Wert $(w_{21})_p = (w_{21})_v + v_{21}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v t$, worin $(w_{21})_v$ jedenfalls negativ ist: an der Dampfseite der Grenzkurve (Figur 18) ist $v_{12} < 0$ und $w_{12} < 0$ (p. 40), während im zweiten kritischen Punkte $C'$ $v_{21} = 0$. Es folgt daraus, daß in $C'$ jedenfalls $w_{21}$ noch negativ ist. Im ersten kritischen Punkte ist $w_{12} = w_{21} = 0$, aber ohne Zeichenwechsel: liegt also, wie bei retrograder Kondensation erster Art, der erste kritische Punkt $C$ auf der flüssigen



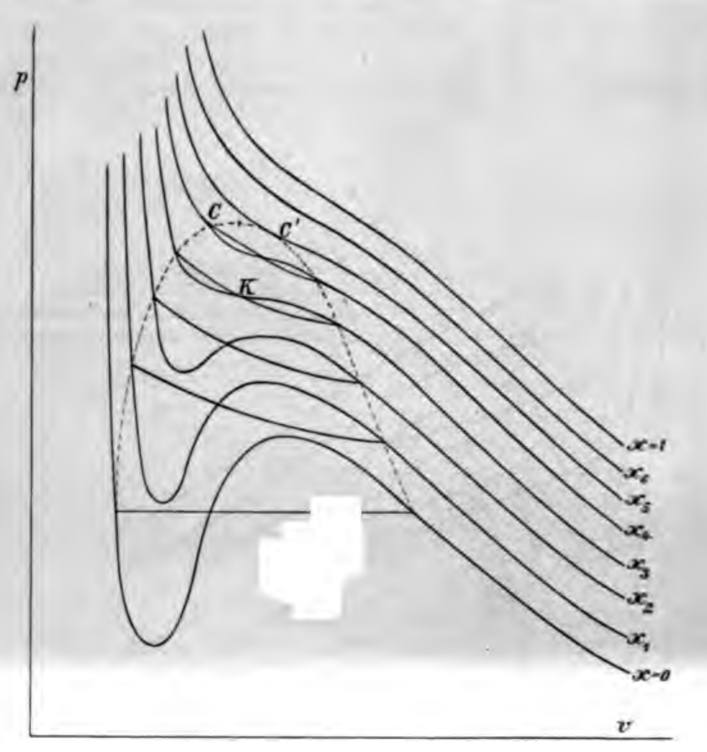

Figur 25.

Hälfte der Grenzkurve, so muß $w_{12}$ entweder zwischen $C$ und $C'$ oder jenseits $C$ durch Null hindurchgehen, da im flüssigen Zustande immer $w_{21} > 0$ ist. Wenn $C$ auf die andere Seite von $C'$ fällt, d. h. wenn retrograde Kondensation zweiter Art besteht, so herrscht keine Doppelsinnigkeit im Zeichenwechsel der Größe $w_{12}$: derselbe findet immer jenseits $C'$ und deshalb a fortiori jenseits $C$ statt.

Auf p. 55 wurde der wirkliche Verflüssigungsvorgang mit demjenigen verglichen, welche beobachtet werden sollte, falls ein Gemisch sich immer in Phasen konstanter Zusammensetzung spalten würde: die „einheitliche" Grenzkurve ist auch der jetzigen Figur hinzugefügt worden; dieselbe fällt ganz innerhalb der wirklichen Grenzkurve. Der einheitliche kritische Punkt $K$ ist der Gipfel dieser Kurve und liegt deshalb auch immer innerhalb der wirklichen Grenzkurve, ausgenommen für ein Maximum- oder Minimumgemisch, wo alle betrachteten Punkte $C$, $C'$, $M$ und $K$ zusammenfallen.

## Druck-Volum-Diagramm für bestimmte Temperatur.[1]

Anstatt die Isothermen für ein bestimmtes Gemisch zu einer Figur zu einigen, können auch, gerade wie in der $v-x$-Figur, alle Isothermen für schiedene Gemische aber eine bestimmte Temperatur kombiniert werden. erhält dann eine $t =$ konstant-Grenzkurve, welche von praktischer Wichtigkei (p. 21) (Figur 26): Punkte auf derselben Höhe oberhalb der $v$-Achse g




Figur 26.

nämlich die Volumina von koexistierenden Phasen an. Der Gipfel dieser Gre kurve, d. h. der Punkt, wo der Druck bei der gegebenen Temperatur ein Ma mum ist, ist offenbar der erste kritische Punkt $C$; bei retrograder Kondensation würde die Kurve ihre Krümmung nach unten haben, da der Druck in dies Falle dort einen kleinsten Wert besitzt.

## Druck-Zusammensetzung-Diagramm.[2]

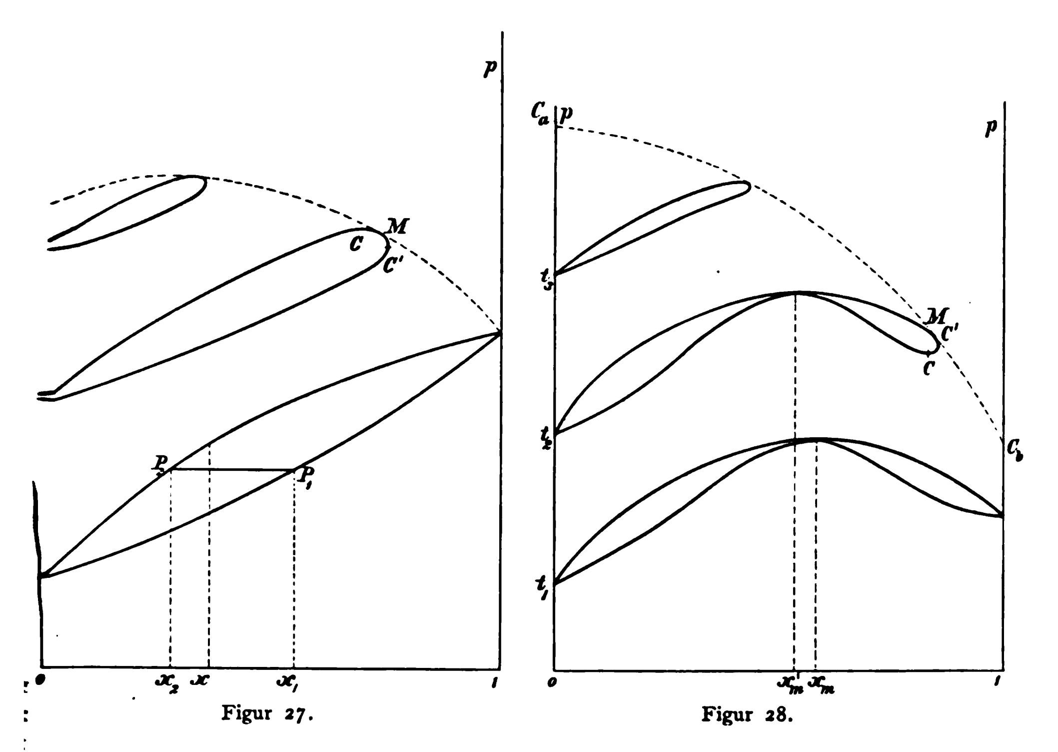
Die $p - x (t =$ konstant)-Grenzkurven sind für einen einfachen Fall in Figur 27 dargestellt. Unterhalb der kritischen Temperaturen bestreicht die dopp Kurve die ganze Breite der Figur; bei der kritischen Temperatur der Kom nente $x = 1$ löst sich die Kurve von der $p$-Achse und nimmt die angegeb abgerundete Gestalt an.[3] Der höchste Punkt $C$ auf diesen Kurven ist wie

---

[1] CH. M. A. HARTMAN, Dissertation. Leiden. p. 6. Fig. 3 (1899). — [2] Es kommen Dr Gehalt-Kurven schon in der bekannten Abhandlung von KONOWALOW (WIED. Ann. **14.** p. 1881) vor; er erhielt aber nur die oberen Äste dieser Kurven, da er sich bei seinen U suchungen immer auf die Betrachtung der Flüssigkeit, und dann auch nur in großer Entfern vom kritischen Gebiete, beschränkte. — [3] J. P. KUENEN, Z. Physik. Chem. **24.** p. 690 (18

r erste kritische Punkt, wie auf der $p - v(t = \text{konstant})$-Grenzkurve. Der zweite tische Punkt $C'$ hat die nämliche Lage wie in der $v - x$-Figur. Auch $M$ nn in der Figur geometrisch bestimmt werden, als der Punkt, wo die umllende Kurve der Grenzkurven eine derselben berührt:[1] ein Punkt jener Kurve nämlich ein Punkt größter Höhe über der $x$-Achse, d. h. ein Punkt größten ruckes, für das zugehörige $x$. Es kann, wie wir oben schon sahen, $M$ zur iken oder zur rechten Seite von $C$ liegen. Auf die Betrachtung der relativen age dieser drei Punkte kommen wir weiter unten zurück.

Die Paare von Punkten, welche auf einer Grenzkurve auf derselben Höhe egen ($P_1$ und $P_2$ in der Figur) ergeben koexistierende Zusammensetzungen bei egebener Temperatur und gegebenem Druck: die relativen Mengen koexistieender Phasen hängen von der mittleren Zusammensetzung des ganzen Gemisches b und können, wie in der $v - x$-Figur, geometrisch angegeben werden; nach der



Figur 27. Figur 28.

Formel auf p. 52 $m_1 : m_2 = (x_2 - x):(x - x_1)$, ist das Verhältnis jener Mengen dem Verhältnisse der zwei Teilstücke der Linie $x_1 x_2$ umgekehrt gleich.

Figur 28 stellt eine Serie von dergleichen Kurven für eine Kombination mit einem Maximum-Dampfdruck dar: die zwei Äste der Grenzkurve berühren sich im Maximum, wo $x_1 = x_2$. Bei der kritischen Temperatur der einen Komponente — in der Figur bei $x = 1$ — löst sich die Grenzkurve in der angegebenen Weise von der betreffenden $x$-Achse; der kritische Punkt $C$ ist dann offenbar auf der Grenzkurve ein Punkt kleinsten Druckes und es findet sich also nach p. 64 ein Fall vor, wo bei der isothermen Volumänderung retrograde Kondensation zweiter Art stattfinden muß für ein Gemisch, dessen Zusammensetzung zwischen $C$ und $C'$ liegt. Man kann das noch näher bestätigen, indem man den Kondensationsvorgang unmittelbar mit Hülfe der Figur verfolgt.

[1] C. M. A. HARTMAN, l. c. p. 19 (1899).

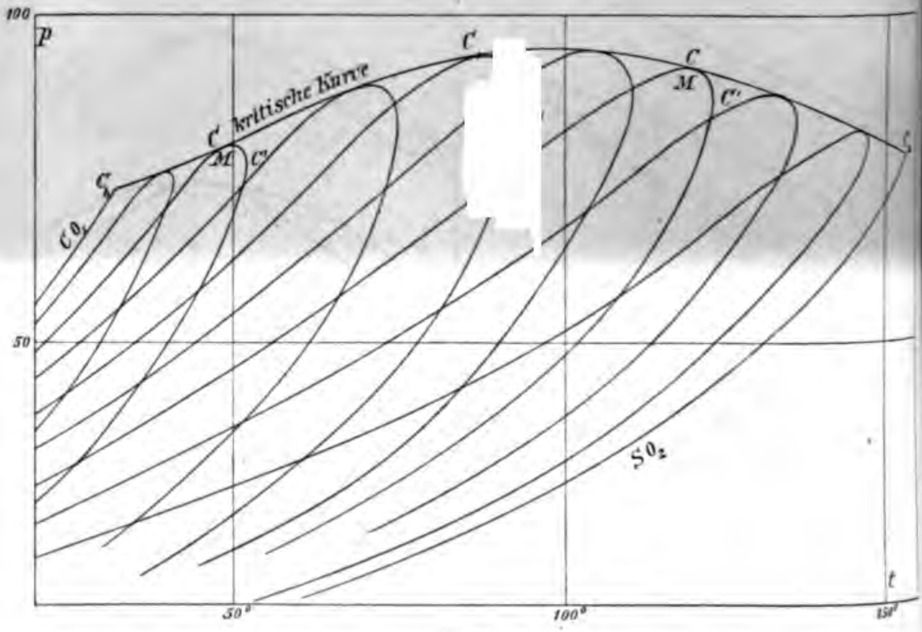
bei bestimmter Temperatur wird das Maximum mit dem kritischen Punkte zusammenfallen und jenseits dieses Punktes liegt der kritische Punkt, wie die Figur ersehen läßt, wieder in normaler Lage.

In der Figur wurde einfachheitshalber angenommen, daß keine Komplikationen in dem kritischen Gebiete stattfinden, und dieser Fall entspricht vollkommen der früher besprochenen *vx*-Figur 22; diese Figuren stellen das Verhalten von Gemischen von Propylalkohol und Wasser dar. Gewöhnlich verhalten sich Maximum-Gemische jedoch anders: es spaltet sich dann die Grenzkurve irgendwo in der Mitte und es zeigt sich daher in diesem Punkte eine minimale kritische Temperatur; auf diesen wichtigen Fall kommen wir bald gesondert zu sprechen (Figur 36, 37).

Die Darstellung der Verhältnisse bei Gemischen mit einem minimalen Dampfdrucke wollen wir hier unterlassen: die bei denselben beobachteten Erscheinungen, wie wir sie weiter unten besprechen wollen, können ohne Mühe in die *px*-Figur übertragen werden.

## Druck-Temperat -Diagramm.[1]

Wir können die Diskussion der $t - v(x = \text{konstant})$-Grenzkurven, weil dieselben nur selten in Anwendung kommen, wohl unterlassen und schreiten deshalb unmittelbar zur Betrachtung der überaus wichtigen $t - p(x = \text{konstant})$-Grenzkurven. Diese Kurven kommen sehr oft in Verwendung, namentlich bei

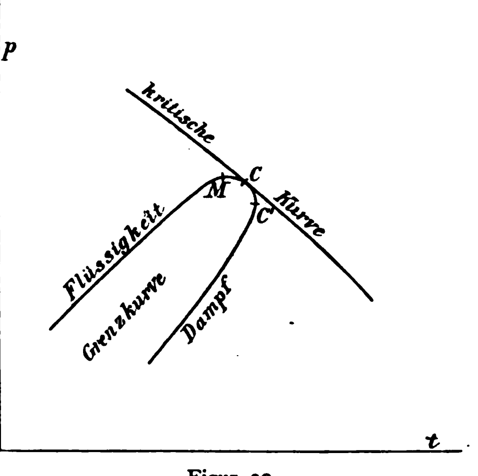



Figur 29.

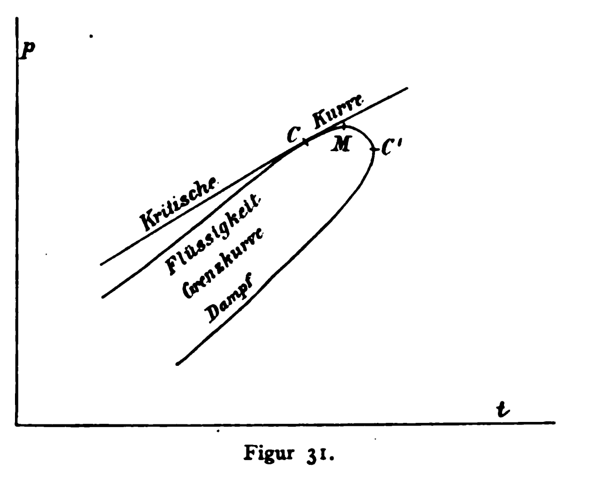
Untersuchungen über Dampfdrucke, wo auf die Gehalte und Dichtigkeiten keine Rücksicht genommen ist. Die Grenzkurven stellen die Dampfdrucke von Gemischen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur dar. Für einheitliche Stoffe sind diese Kurven einfache Kurven ($x = 0$, $x = 1$), da es bei jeder Temperatur nur einen Dampfdruck gibt. Gemische aber haben bei jeder Temperatur

[1] P. Duhem, J. de Phys. (2) **7.** p. 158 (1888); Travaux etc Lille. **13.** (1894); J. P. Kuenen, Comm. phys. Lab. Leiden. No. 13 (1894); Phil. Mag. (5) **40.** p. 173 (1895).

ei Dampfdrucke, nämlich den Druck, wo das dampfförmige Gemisch mit einer ur von Flüssigkeit in Gleichgewicht steht und den Druck, wo dasselbe Gemisch flüssigen Zustande mit einer Spur von Dampf koexistiert; die Grenzkurve ist shalb eine doppelte Linie (Figur 29):[1] bei niedriger Temperatur steigen die iden Äste der Kurve rechts nach oben, was aus der Formel für $\frac{dp}{dt}$ hervorht; bei Annäherung an den kritischen Punkt passiert der eine Ast der Kurve n Maximum und die zwei Drucke llen zuletzt im Punkte $C'$ zusammen. Auf jeder Grenzkurve finden sich die rei oben betrachteten Punkte $C$, $C'$ und $M$ vor: $M$ ist der Punkt rößten Druckes für ein bestimmtes Gemisch ($w_{21} = 0$, p. 75); $C'$ ist der Punkt maximaler Temperatur $v_{31} = 0$); $C$, der erste kritische Punkt, wird als Berührungspunkt mit der umhüllenden Kurve $C_a C C_b$ bestimmt; daß dem so ist, kann in verschiedener Weise eingesehen werden: erstens indem die Punkte dieser umhüllenden Kurve die Maximum-Drucke bei gegebener Temperatur angeben, was mit der Bedeutung des ersten kritischen Punktes übereinstimmt; zweitens bemerke man (p. 21), daß ein Schnittpunkt zweier Grenzkurven die Koexistenz der zwei bezüglichen Gemische angibt. Ein Punkt der umhüllenden Kurve ist nach der Definition von umhüllenden Kurven ein Schnittpunkt zweier unendlich naher Grenzkurven und deshalb ein Punkt, wo zwei identische Phasen koexistieren, d. h. ein kritischer Punkt. Diese umhüllende Kurve kann also sachgemäß als kritische Kurve oder Faltenpunktskurve bezeichnet werden. Dieselbe verbindet in den Fällen, wo nur zwei Phasen auftreten, die kritischen Punkte $C_a$ und $C_b$ der Komponenten. Die $p-t$-Figur, wiewohl für die Herleitung der kritischen Erscheinungen kaum genügend, ist doch diejenige, welche die Kondensationserscheinungen für den ganzen Satz von Gemischen zweier Stoffe bei allen Temperaturen und Drucken in übersichtlichster Weise zur Anschauung bringt. Dieselbe ist zuerst von DUHEM, später vom Verfasser, auf die Erscheinungen bei Gemischen angewandt worden. Auch für die Bearbeitung von Isothermenbeobachtungen kann die Figur wichtige Dienste




Figur 30.

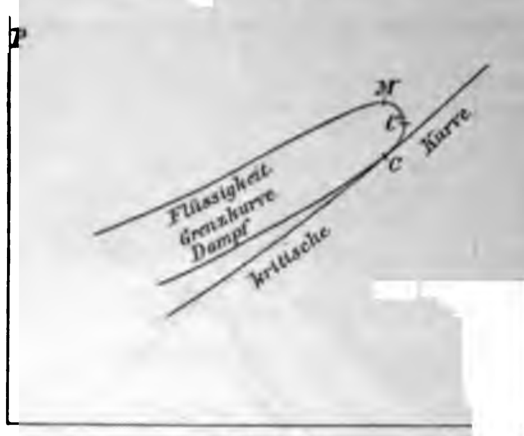



Figur 31.

[1] Nach F. CAUBET für Gemische von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd; Z. Physik. Chem. 40. p. 284. 1902.

r die Interpolation zwischen beobachteten Dampfdr raut braucht cht wieder eingegangen zu werden, und wir verweisen sere allgemeinen, hierauf sich beziehenden Ausführungen (p. 21).

Die kritische Kurve kann verschiedene Gestalt haben: die Form, wie der Figur 29 ezeichnet worden ist, kommt vielfach vor; sie wurde bei Gemischen von Kohlensäure und Chlormethyl gefunden[1] und ist für Gemische von Stoffen, deren kritische Temperaturen nicht zu weit aneinander liegen, der normale; der kritische Druck weist immer ein Maximum auf. Die relative Lage von C und C' ist an beiden Seiten des Maximums eine verschiedene, wie die in größerem Maßstabe gezeichneten Figuren 30 und 31 deutlicher illustrieren; auf die Möglichkeit dieser beiden Lagen wurde bei der Betrachtung der $pv$- und $px$-Figuren schon hingewiesen; im höchsten Punkte der kritischen Kurve fallen $M$ und $C$ offenbar zusammen. Die relative Lage der zwei kritischen Punkte $C$ und $C'$ ist derart, daß der Druck in $C$ höher ist als in $C'$: daraus ergibt sich, daß man es längs der ganzen Kurve mit retrograder Kondensation erster Art zu tun hat. Es kommt noch eine dritte relative Lage der Punkte $C$, $C'$ und $M$ vor, welche in Figur 32 dargestellt ist (vergl. Figur 28), es besteht dann *R.K.* (Retrograde Kondensation) der zweiten Art. Darauf kommen wir weiter unten zu sprechen.




Figur 32.

## Einfluß von Beimischungen auf die Kondensations- und kritischen Größen.[2]

Die Figur 29 ist noch darum von speziellem Interesse, weil sie eine vollständige Übersicht über den Einfluß von Beimischungen auf die Kondensationsgrößen darbietet. Erstens zeigt sie (wie auch schon die $v-x$-Figur in anderer Weise) wie der Dampfdruck eines Stoffes durch die Anwesenheit einer kleinen Beimischung einer anderen Substanz beeinflußt wird; ist die Beimischung ein weniger kondensierbarer Stoff, wie ein permanentes Gas, so ist sowohl der Anfangsdruck wie der Enddruck der Kondensation höher als bei der reinen Substanz. Dieses muß z. B. bei der ANDREWSschen Kohlensäure,[3] welche bekanntlich etwas Luft enthielt, der Fall gewesen sein: tatsächlich fand AMAGAT[4] bei noch reinerer Kohlensäure die Dampfdrucke niedriger als ANDREWS; die Tabelle enthält außerdem einige vom Verfasser mit ziemlich reinem Gas erhaltene Zahlen.

---

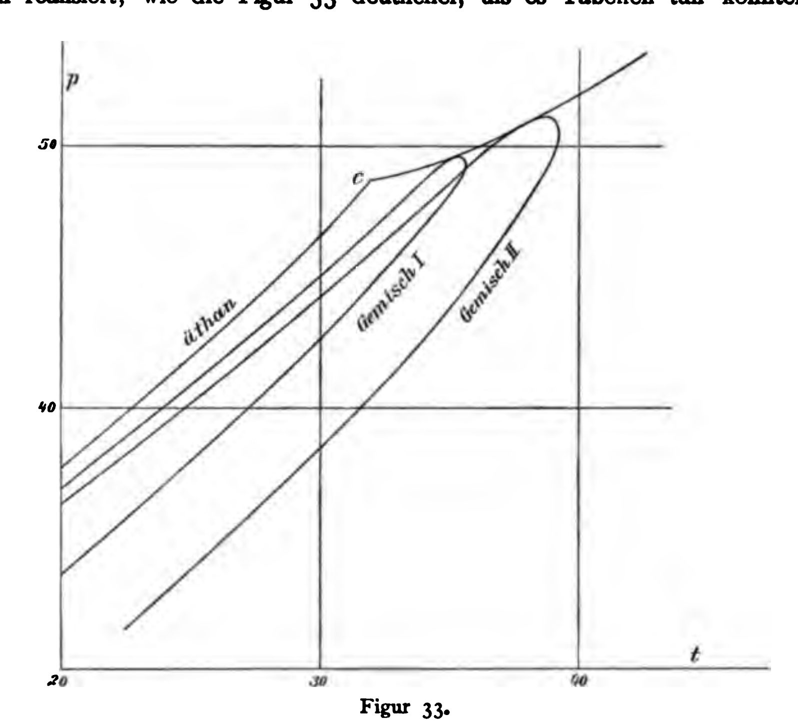
[1] J. P. KUENEN, Comm. Leiden. No. 13. p. 12 (1894). — [2] J. P. KUENEN, Z. f. kompr. u. flüss. Gase. **1**. p. 153 (1897). Das Problem ist später von H. KAMERLINGH ONNES und seinen Schülern J. E. VERSCHAFFELT und W. H. KEESOM theoretisch weiter bearbeitet worden unter Annahme des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände. Wir müssen uns mit dem Hinweis auf diese interessanten Arbeiten begnügen: auf das fragliche Gesetz selbst kommen wir in Abschnitt V zu sprechen. H. KAMERLINGH ONNES en M. REINGANUM, Comm. Leiden. No. 59 (1900); W. H. KEESOM, ibidem. No. 75, 79. Dissertation. Amsterdam ... SCHAFFELT, Commun. No. 81. Supplement. No. 5, 6, 7 (1902—0... Kon. Ak. Amsterdam. Jan. 1903. — [3] TH. ANDREWS, Phil. Trans ... Ann. Erg.-Bd. **5**. p. 64 (1871). — [4] E.-H. AMAGAT, J. de P...

welche die fragliche Regel weiter illustrieren. Natürlich ist hier, wie bisher immer, mit Dampfdruck der gesamte Druck von Hauptsubstanz und Beimischung gemeint, und nicht etwa der partielle Druck der Kohlensäure.

Kohlensäure mit Luft

| | Temperatur | Anfangsdruck | Enddruck | Dampfdruck nach AMAGAT |
|---|---|---|---|---|
| ANDREWS | 13,09 | 48,05 | 49,50 | 47,6 |
| | 21,46 | 58,94 | 61,35 | 58,2 |
| | 30,9 C. | 77 | 77 | |
| KUENEN | 14,95 | 50,02 | 50,24 | 50,0 |
| | 20,5 | 57,16 | | 57,0 |
| | 25,85 | 64,92 | 65,06 | 64,5 |
| | 31,1 C. | 73,3 | 73,3 | |
| AMAGAT | 31,35 C. | | | 72,9 |

Fügt man dagegen einem Stoffe eine kleine Menge einer leichter kondensierbaren Substanz zu, so werden die Kondensationsdrucke dadurch erniedrigt erscheinen. Dieser Fall wurde z. B. vom Verfasser bei Versuchen mit unreinem Äthan realisiert, wie die Figur 33 deutlicher, als es Tabellen tun könnten, zur




Figur 33.

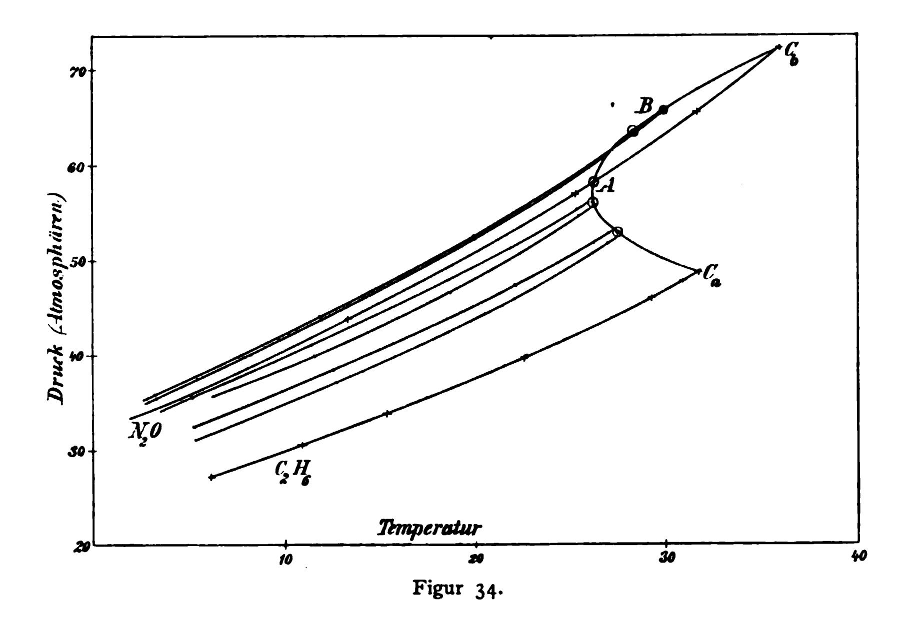
Anschauung bringt: die Beimischung muß deshalb eine Substanz mit höherem Siedepunkt — wahrscheinlich Butan — gewesen sein.

Auch die kritischen Größen können zur Prüfung der Reinheit einer Substanz[1] und zur Bestimmung der Natur einer Beimischung dienen; eine schwerer kondensierbare Beimischung wird, entsprechend dem Verlauf der kritischen Kurve

[1] R. PICTET u. M. ALTSCHUL, Z. Physik. Chem. 16. p. 26 (1895).

## Dampfdruck-Maximum und Minimum der kritischen Temperatur.[1]

Die kritische Kurve hat nicht immer eine so einfache Gestalt wie oben .chtet wurde: sind die kritischen Temperaturen der reinen Komponenten .ich wenig verschieden, so kommen kompliziertere Formen vor; ziemlich oft t sich dann ein Minimum in der kritischen Temperatur vor. Die eckung dieser Erscheinung hat sich an einen Versuch, um das Phänomen retrograden Kondensation zweiter Art zu verwirklichen, angeknüpft. Die ve Lage von kritischer Kurve und Grenzkurve, welche für diesen Fall er- erlich ist, ist in der Figur 32 wiedergegeben. Unmittelbar sieht man nun , wann diese relative Lage vorkommen wird, nämlich wenn die Komponente der höchsten kritischen Temperatur zugleich die höchsten Dampfdrucke hat umgekehrt: diese Regel stimmt mit der aus der $vx$-Kurve hergeleiteten ommen überein (p. 65). Sogar wenn die kritische Kurve eine verwickeltere alt haben möchte, wie es in den bisher untersuchten Fällen immer der Fall




Figur 34.

ist es doch jedenfalls notwendig, daß ein Stück derselben die in der Figur ichnete Lage haben muß.

Beim Suchen nach geeigneten Substanzen, welche der obigen Bedingung igen, fiel die Wahl auf Äthan und Stickstoffoxydul; erstere Substanz genügt Bedingung einer niedrigen kritischen Temperatur und zugleich niedriger ıpfdrucke: erstere ist ungefähr 32° C, deshalb von der kritischen Temperatur Stickstoffoxyduls (36°) nicht sehr verschieden, aber der kritische Druck ist 48,8 Atmosphären, während das Oxydul einen kritischen Druck von 71,9 Atmo- ıren hat. Bei den Versuchen ergab sich nun, daß die Gemische dieser Sub- zen keine einfache, die kritischen Punkte verbindende, kritische Kurve auf- en, sondern erstens ein Minimum in der kritischen Temperatur und zweitens Maximum in ihren Dampfdrucken besitzen (Figur 34). Das Bestehen eines Maxi- ıs im Dampfdruck findet in der Figur darin seinen Ausdruck, daß ein Teil der

[1] J. P. Kuenen, Phil. Mag. (5) **40.** p. 173 (1895); **44.** p. 174 (1897).

Dampfdrukkurven oberhalb der Kurve für Stickstoffoxydul liegt. Die Figur zeigt die Verhältnisse in diesem Falle und in ähnlichen Fällen; die genannten zwei Eigenschaften kommen, wie später sich ergeben hat, öfters bei Gemischen kombiniert vor, und der jetzige Fall ist also gewissermaßen als ein Typus anzusehen. Daß die fragliche Kombination keine zufällige ist, kann schon eingesehen werden, indem ein relativ hoher Dampfdruck eine korrespondierende hohe Dampfdichte erfordert und also auch eine relativ niedrige kritische Temperatur (Gleichheit von Dampf und Flüssigkeit) voraussehen läßt.[1]

Betrachten wir die Figur etwas näher und denken wir uns mehrere Dampfdruckkurven derselben hinzugefügt, so bemerken wir, daß zwischen $C_a$ und $A$ die Lage von Grenzkurve und kritischer Kurve mit der der Figur 30 übereinstimmt; zwischen $B$ und $C_b$ hat man den Fall der Figur 31; zwischen $A$ und $B$ endlich ist die relative Lage der Kurven und kritischen Punkte mit Figur 32 in Übereinstimmung: dort besteht also retrograde Kondensation zweiter Art; die Komplikationen der Figur — nämlich das Auftreten eines Minimums in der kritischen Temperatur und eines Maximums in den Dampfdrucken — haben offenbar die Erscheinung der retrograden Kondensation zweiter Art auf ein beschränktes Gebiet zusammengedrängt, aber bei der gegebenen Lage der kritischen Punkte und Dampfdrucklinien konnte das Phänomen nicht ganz verschwinden.

Der Wahrnehn[illegible]ng der vollständigen, hier theoretisch hergeleiteten Erscheinungen stehen g[illegible]e Umstände im Wege: erstens liegen die zwei kritischen Punkte, $C$ und $C'$, zw[illegible]en denen die charakteristischen Kondensationserscheinungen [illegible]n, [illegible]ei diesen Gemischen besonders nahe zusammen, da nicht n[illegible]enten sondern auch in den beiden Punkten $A$ und [illegible] nfallen. Dazu kommt der Einfluß der S[illegible], dazu beiträgt, die Deutlichkeit der Erscheinungen z[illegible] es fast unmöglich die Substanzen ganz rein zu erhal[illegible] und [illegible]mischung eines permanenten Gases hat die Tendenz, die retrograde Kon[illegible]n der ersten Art zu verstärken und jene der zweiten Art zu neutralisieren. [illegible] den Beobachtungen war denn auch die retrograde Kondensation überhaupt fast unmerklich, und die retrograde Kondensation der zweiten Art gar nicht wahrnehmbar. Letzteres Phänomen ist also noch niemals beobachtet worden, wiewohl dessen Existenz wohl nicht bezweifelt werden könnte (p. 65).

## Pawlewskis Gesetz.

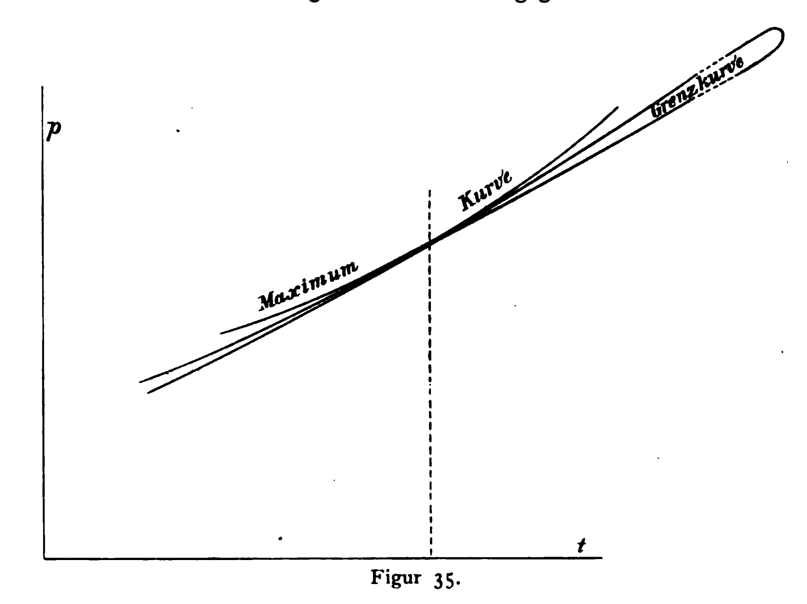
Die Möglichkeit einer kritischen Kurve, wie sie in diesem Falle gefunden wurde, beweist, daß die von STRAUSS[2] aufgestellte und nach PAWLEWSKI[3] benannte Regel, nach der die kritische Temperatur sich proportional dem Gehalte $x$ der Gemische ändern sollte, keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann; theoretisch ist das Gesetz denn auch nicht zu begründen, aber, wie die Beobachtungen von STRAUSS,[2] PAWLEWSKI,[3] G. C. SCHMIDT[4] und anderen[5] beweisen, sind die Abweichungen in gewissen Fällen nur geringfügig; wir kommen auf das Gesetz später noch einmal zurück.

## Maximumkurve.

In dem Punkte, wo ein Dampfdruck-Maximum herrscht, haben Dampf und Flüssigkeit die nämliche Zusammensetzung und müssen deshalb die zwei Äste der Grenzkurve einander berühren. Bliebe das Maximum immer dem näm-

[1] Weiteres in Abschnitt V. — [2] O. STRAUSS, J. der phys. chem. Ges. (russ.). **12.** p. 207 (1886); **13.** p. 270 (1881); **14.** p. 510 (1882). — [3] B. PAWLEWSKI, Beiblätter. **6.** p. 466 (1882); **7.** p. 351 (1883). — [4] G. C. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266.** p. 266 (1891). — [5] Fürst B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** p. 588 (1890).

lichen Gemische angehörig, so würde für dieses Gemisch die doppelte Grenzkurve zu einer einfachen Dampfdruckkurve werden und diese würde in der Figur ihrer ganzen Länge nach oberhalb der übrigen Grenzkurven liegen. Zu jener Annahme hat man aber kein Recht und man hat auch wirklich eine Verschiebung des Maximums nach Gemischen von anderer Zusammensetzung konstatieren können.[1] Im allgemeinen ist die Sachlage denn auch eine andere: die Grenzkurve für ein Gemisch hat die in Figur 35 angegebene Gestalt; die Dampf- und Flüssigkeits-Äste berühren einander nur in einem Punkte, d. h. nur bei einer Temperatur, und bei etwas anderer Temperatur gehört das Maximum einem benachbarten Gemische zu; in der Figur ist zur Vermeidung von Komplikationen nur die Grenzkurve eines einzigen Gemisches angegeben. Die Maximum-Punkte




Figur 35.

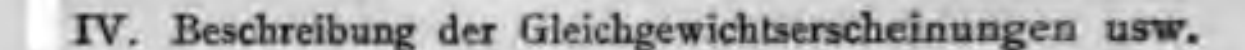
können nun zu einer Maximum-Kurve[2] vereinigt werden, welche offenbar die verschiedenen Grenzkurven in ihren Maximum-Punkten berührt: die gegenseitige Lage der Maximum-Kurve und Grenzkurven ist aus der Figur zu ersehen.

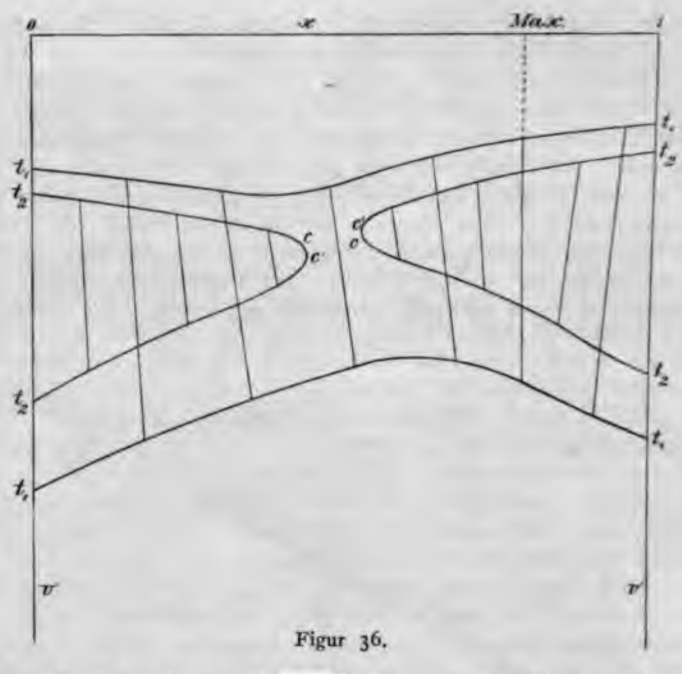
Es können nun a priori noch zwei Fälle für möglich gehalten werden: das Maximum verschiebt sich bei Temperaturerhöhung so weit nach einer Seite, daß es bei einer der Komponenten anlangt und dort aus dem Gebiete der Gemische verschwindet: die Maximum-Kurve kommt dann auch zu einem Ende, bevor die kritische Gegend erreicht ist. Ein solcher Fall ist noch niemals vollständig untersucht worden und in allen gehörig erledigten Fällen findet sich die andere Möglichkeit vor, nämlich daß das Maximum bis in die kritische Gegend bestehen bleibt: die Maximum-Kurve erreicht dann die kritische Kurve, wie es die Figur 34 angibt.

## Volum-Zusammensetzung-Diagramm.[3]

Mit Hülfe der thermodynamischen Formeln können nun nachfolgende zwei Sätze bewiesen werden: 1) die kritische Kurve hat bei $A$ eine vertikale Tangente und nicht etwa einen Kehrpunkt, und 2) die Maximum-Linie berührt die

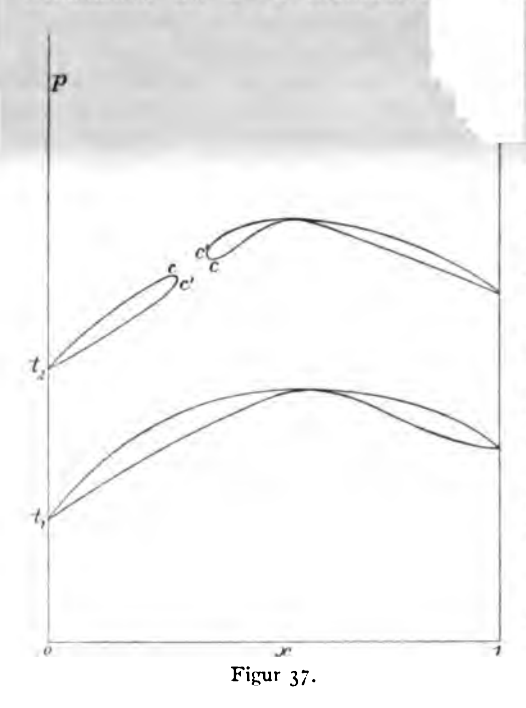
[1] J. P. Kuenen and W. G. Robson, Phil. Mag. (6) **4.** p. 124 (1902). — [2] Diese Kurve ist später von Duhem „Kurve von Gibbs und Konowalow" benannt worden. — [3] J. P. Kuenen, Phil. Mag. (5) **40.** p. 173 (1895). Die Betrachtungen sind dort noch teilweise unrichtig (§ 40—42).




Figur 36.

kritische Kurve in ihrem letzten Pu Fassen wir dazu zunächst die Transformationen der $v - x$-Grenzkurve n jetzigen Fall ins Auge (Figur 36). Die Existenz einer minimalen kritischen Temperatur bedeutet, daß es gewisse Gemische gibt, welche ihre kritische Temperatur eher erreichen als die Komponenten: es muß sich deshalb die Grenzkurve bei Temperaturerhöhung irgendwo in der Mitte verschmälern und endlich (im Punkte $A$) in zwei Teile spalten; es lehrt die geometrische Betrachtung, wie sich die Falte, deren Projektion die Grenzkurve darstellt, dabei umformt: in dem Augenblick der Spaltung besteht die Grenzkurve in der Nähe des Spaltungspunktes aus zwei einander schneidenden geraden Linien.[1]




Figur 37.

Die Figur 36 stellt auch das Sachverhältnis unmittelbar nach der Spaltung dar: augenscheinlich bilden sich bei der Spaltung zwei neue kritische Punkte und die relative Lage der Punkte $C$ und $C'$ ist derart, daß auf der einen (linken) Hälfte der Kurve die Bedingungen für retrograde Kondensation erster Art, auf der anderen (rechten) Seite für retrograde Kondensation zweiter Art sich vorfinden, wie auch schon oben aus der $p - t$-Figur hergeleitet wurde; es nähert sich nun bei weiterer

[1] D. J. KORTEWEG, Arch. Néerl. **24.** p. 303 (1890).

Temperaturerhöhung letzterer kritischer Punkt dem Maximum auf der Grenzkurve: das Maximum erkennt man in der $v-x$-Figur an der der $v$-Achse parallelen Lage der geraden Verbindungslinie zwischen den koexistierenden Phasen. In dem Augenblick, wo die Begegnung zwischen kritischem Punkt und Maximum stattfindet, nimmt der kritische Punkt $C$ die nämliche Lage ein wie $C'$; es besteht dann nur ein einziger kritischer Punkt, und die kritischen Erscheinungen sind denen einer einheitlichen Substanz genau gleich: auch das bestätigt nur, was schon früher gefunden wurde (p. 66). Jenseits dieses Punktes wird $C$ wieder an die andere Seite von $C'$ zu liegen kommen und darf retrograde Kondensation erster Art erwartet werden.

Die in diesem Falle auftretende Spaltung der Grenzkurve zeigt sich in ähnlicher Weise im $px$-Diagramm (Figur 37). Eine nähere Besprechung dieser Figur ist wohl überflüssig.

## Analytische Behandlung der kritischen Kurve.[1]

Um die beiden ausgesprochenen Sätze über die geometrischen Eigenschaften der Punkte $A$ und $B$ zu beweisen, müssen wir zunächst eine Gleichung für die kritische Kurve herleiten. Wir gehen von den Gleichungen für die Dampfdruckkurve aus; diese lauten:

$$v_{21}\,dp = w_{21}\frac{1}{t}\,dt \quad \text{und} \quad v_{12}\,dw_{12} = w_{12}\frac{1}{t}\,dt.$$

Beim kritischen Punkte hört natürlich jeder Unterschied zwischen diesen beiden Gleichungen auf und es braucht nur eine derselben angewendet zu werden. Setzt man nun in die Ausdrücke

$$v_{21} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_{pt} \quad \text{und} \quad \frac{1}{t}\,w_{21} = \eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)_{pt}$$

die Bedingungen für den kritischen Punkt ein, nämlich $v_1 = v_2$, $x_1 = x_2$ und $\eta_1 = \eta_2$, so findet man für die Dampfdruckkurve im kritischen Punkte und deshalb auch für die kritische Kurve, welche ja die erstere berührt:

$$t\frac{dp}{dt} = \text{Lim.}\,\frac{w_{21}}{v_{21}} = \frac{0}{0}.$$

Um diesen Grenzwert zu bestimmen, wenden wir den früher bewiesenen Satz an, daß in der $v-x$-Figur die Linie gleichen Druckes im kritischen Punkte die Grenzkurve berührt, und schreiben dementsprechend für $v_2 - v_1$ in der Nähe jenes Punktes folgenden Ausdruck:

$$v_2 - v_1 = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right)_p + \frac{1}{2}(x_2 - x_1)^2\left(\frac{\partial^2 v_1}{\partial x_1^2}\right)_p + \ldots;$$

für $\eta_2 - \eta_1$ gilt eine ähnliche Formel und der fragliche Grenzwert reduziert sich also auf:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_k = \frac{\left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}\right)_p}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p},$$

wo der Index $k$ sich auf den kritischen Zustand bezieht.

Die Gleichung läßt sich auch folgenderweise herleiten:[2] da im ersten

[1] J. D. VAN DER Waals, Kon. Ak. Amsterdam. Mai und Juni 1895. Kontinuität II. p. 142 ff. (1900). — [2] W. H. KEESOM, Dissertation. Leiden. p. 119 (1904).

kritischen Punkte sowohl $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_{pt}}$ wie $\frac{\partial^3\zeta}{\partial x^3_{pt}}$ verschwinden (p. 71), findet man durch Differentiierung von $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} = 0$ unmittelbar:

$$\frac{\partial^3\zeta}{\partial x^2\partial p}dp + \frac{\partial^3\zeta}{\partial x^2 dt}dt = 0$$

und diese Beziehung ist, wegen $\frac{\partial\zeta}{\partial p} = v$ und $\frac{\partial\zeta}{dt} = -\eta$, mit der obigen identisch. Weiter (p. 89) unten werden wir die Gleichung noch in anderer Gestalt kennen lernen.

Wenden wir die Gleichung zunächst beim Punkte $A$ an: in diesem Punkte gilt die Beziehung $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_p = 0$. Die Drucklinie umhüllt nämlich im kritischen Punkte die Grenzkurve in der $v-x$-Figur (p. 70) und dort, wo zwei kritische Punkte von entgegengesetzter Lage zusammen entstehen, muß also die Krümmung der Drucklinie augenblicklich gleich null sein, wie es die Gleichung $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = 0$ ausdrückt. Die Druckkurve hat dort einen Wendepunkt. Der Zähler des Ausdrucks für $\frac{dp}{dt}$ ist aber nicht gleich null: entwickelt man denselben nach den Regeln für die partielle Differentiation, so findet man:

$$\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right)_p = \frac{\partial^2\eta}{\partial x^2_v} + 2\frac{\partial^2\eta}{\partial x\partial v} \quad\ldots\quad + \frac{\partial^2\eta}{\partial v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2_p + \frac{\partial\eta}{\partial v}\,\frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p},$$

worin nur $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ einen besonderen V… nimmt; damit ist also bewiesen, daß … $A$ $\left(\frac{dp}{dt}\right)_k$ unendlich groß ist, d. h. …urve im $p, t$-Diagramm hat in diesem Punkte eine der Druckachse parallele Tangente.

Für die nähere Betrachtung der Eigenschaften der $\psi$-Fläche in der Nähe des Spaltungspunktes verweisen wir auf die Kortewegsche Arbeiten.

## Begegnungspunkt von kritischer und Maximum-Kurve.

Um den zweiten, den Punkt $B$ betreffenden Satz zu beweisen, substituieren wir in die Gleichung für die kritische Kurve die schon früher (p. 70) bewiesene Bedingung $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p} = \infty$; es werden dann sowohl der Zähler wie der Nenner unendlich groß. Da die Druckkurve im $vx$-Diagramm im Berührungspunkte mit der Grenzkurve in diesem Falle, wo $C$ und $C'$ zusammenfallen, der $v$-Achse parallel ist, so ist auch $\frac{\partial v}{\partial x_p} = \infty$; es müssen also die Grenzwerte von $\frac{\partial v}{\partial x} : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ bestimmt werden. Wir machen dazu von der bekannten Formel für den Krümmungsradius einer Kurve Gebrauch: dieselbe lautet:

$$\varrho = \frac{\left\{1 + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2_p\right\}^{3/2}}{\frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p}} .$$

Da die Größe $\frac{\partial v}{\partial x}$ sich einem unendlichen Werte nähert, darf in dem Zähler dieses Ausdruckes das Glied 1 ausgelassen werden und reduziert sich der Ausdruck auf $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^3 : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$. Nun ist jedoch die Krümmung der Druckkurve die nämliche wie diejenige der Grenzkurve und daher endlich: der Grenzwert von $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^3 : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ ist daher endlich und es müssen dann die Verhältnisse $\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial v}{\partial x} : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$ verschwinden. Für den Wert des ganzen Ausdruckes ergibt sich also schließlich:

$$\frac{dp}{dt_k} = \frac{\partial \eta}{\partial v_{xt}} = \frac{\partial p}{\partial t_{vx}},$$

nach einer bekannten thermodynamischen Beziehung (p. 42):

Der Beweis kann auch in ganz anderer Weise geführt werden; es ist nach bekannten Prinzipien:

$$\frac{dp}{dt_k} = \frac{\partial p}{\partial t_{vx}} + \frac{\partial p}{\partial v_{tx}} \frac{dv}{dt_k} + \frac{\partial p}{\partial x_{vt}} \frac{dx}{dt_k}.$$

Nun ist in $B$ $\frac{\partial p}{\partial v_{xt}} = 0$, weil das Maximum-Gemisch im kritischen Punkte die Eigenschaften eines einheitlichen Stoffes besitzt, oder auch, weil die Druckkurve der $v$-Achse parallel ist. Zweitens hat man $\frac{\partial p}{\partial x_{vt}} = 0$: man kann dieses folgendermaßen beweisen; es ist im allgemeinen $\frac{\partial p}{\partial x_v} = -\frac{\partial p}{\partial v_x} : \frac{\partial x}{\partial v_p}$. Um das Verhältnis dieser Größen, welche beide verschwinden, zu bestimmen, differentiieren wir dieselben längs der Grenzkurve, also nach $v$: es ergibt sich dann $-\frac{\partial^2 p}{\partial v^2_x} : \frac{\partial^2 x}{\partial v^2_p}$; der Nenner dieses Bruches ist endlich und der Zähler ist gleich null, wie für eine einheitliche Substanz im kritischen Punkte. Auch ohne jede Rechnung kann der fragliche Satz bewiesen werden: liegt nämlich $C$ an der flüssigen Seite der Grenzkurve, so lehrt die Betrachtung der $vx$-Figur, daß $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ positiv sein muß; es ist dagegen negativ, falls $C$ an der Dampfseite der Kurve liegt, und muß also im jetzigen zwischenliegenden Falle gleich null sein.

Schließlich läßt sich leicht einsehen, daß $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dx}{dt}$ im fraglichen Punkte nicht unendlich groß sein können, und wir erhalten also die Beziehung

$$\frac{dp}{dt_k} = \frac{\partial p}{\partial t_{vx}}$$

gerade wie oben.

Damit ist die Richtung der kritischen Kurve in $B$ bestimmt. Suchen wir jetzt die Richtung der Maximum-Kurve in dem nämlichen Punkte: im allgemeinen ist für die Dampfdruckkurve

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{t} \frac{w_{21}}{v_{21}}$$

und setzen wir hierin die Maximum-Bedingung $x_1 = x_2$ ein, so wird:

$$\frac{dp}{dt_m} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{v_2 - v_1},$$

also genau der nämliche Ausdruck wie für eine einheitliche Substanz; im kritischen Punkte wird dies:

$$\frac{dp}{dt_m} = \operatorname{Lim} \frac{\eta_2 - \eta_1}{v_2 - v_1} = \frac{\partial \eta}{\partial v_{tx}} = \frac{\partial p}{dt_{vx}}.$$

Die hier für das Maximum-Gemisch im kritischen Punkte bewiesene Eigenschaft

$$\frac{dp}{dt_m} = \frac{\partial p}{\partial t_{vx}},$$

gilt natürlich a fortiori für einheitliche Stoffe.[1] Wir haben nun aber zugleich bewiesen, daß

$$\frac{dp}{dt_k} = \frac{dp}{dt_m},$$

d. h. die Maximum-Kurve berührt die kritische Kurve in ihrem letzten Punkte B.

Wie schon bemerkt, kommen die bei Gemischen von Äthan und Stickstoffoxydul zuerst aufgefundenen Eigenschaften — ein Maximum im Dampfdruck und ein Minimum in der kritischen Temperatur — auch bei anderen Gemischen oft kombiniert vor, z. B. bei Äthan und Kohlensäure,[2] Äthan und Acetylen,[2] Äthan und Salzsäure,[3] Hexan und Methylalkohol,[4] aber notwendig ist die Kombination nicht: so findet sich bei Gemischen von Propylalkohol und Wasser,[5] welche ein Maximum im Dampfdruck haben,[6] in der kritischen Temperatur kein Minimum vor. Eine weitere theoreti... luterung dieser Erscheinungen folgt später im V. Abschnitt.

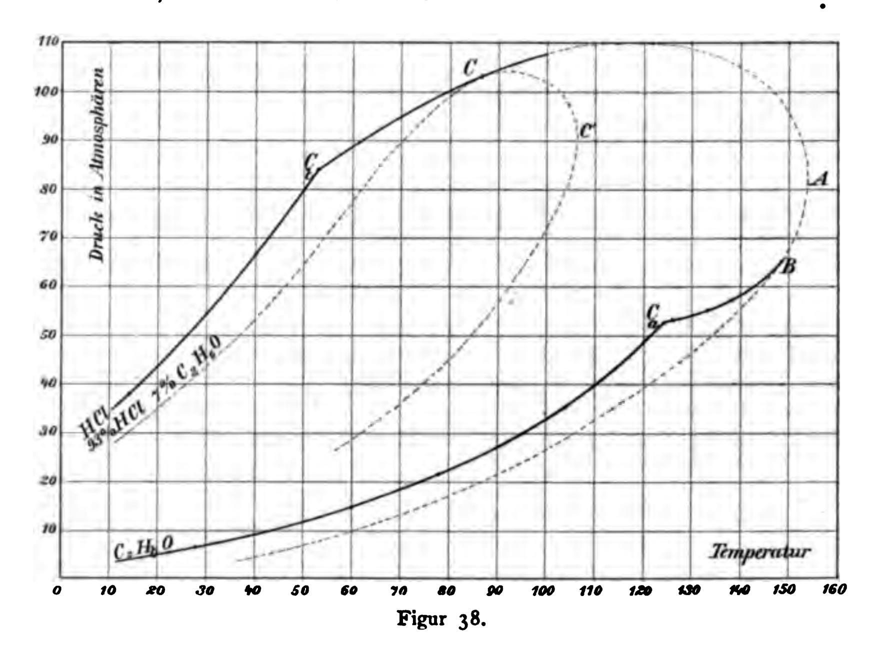
## Dampfdruck-Minimum u... aximum der kritischen T... ur.

Da ein Maximum im Dampfdruck oft mit einem Minimum in der kritischen Temperatur zusammengeht, so liegt es auf der Hand nach einer maximalen kritischen Temperatur zu suchen bei Gemischen, welche in ihrem Dampfdruck ein Minimum aufweisen. Letztere Erscheinung ist aber eine äußerst seltene: sie kommt nach FRIEDEL[6] bei Methyläther und Salzsäure vor, nach THAYER[7] bei Chloroform und Aceton, nach ROSCOE[8] und KONOWALOW[9] bei Wasser und Ameisensäure, nach RYLAND[10] bei Chloroform und Methylacetat u. s. w.; es sind bisher nur die beiden ersten Kombinationen in der kritischen Gegend untersucht worden, aber in beiden Fällen wurde die Untersuchung durch chemische Wirkungen erschwert. Bei Chloroform und Aceton[11] scheint sich das Minimum so schnell nach dem Aceton zu verschieben, daß es bei der kritischen Temperatur vollständig verschwunden ist, und die kritische Temperatur der Gemische ändert sich regelmäßig mit der Zusammensetzung ohne ein Maximum aufzuweisen, aber eine Einwirkung von Quecksilber auf Chloroform bei den hohen Temperaturen beeinträchtigte die Sicherheit der Beobachtungen.

---

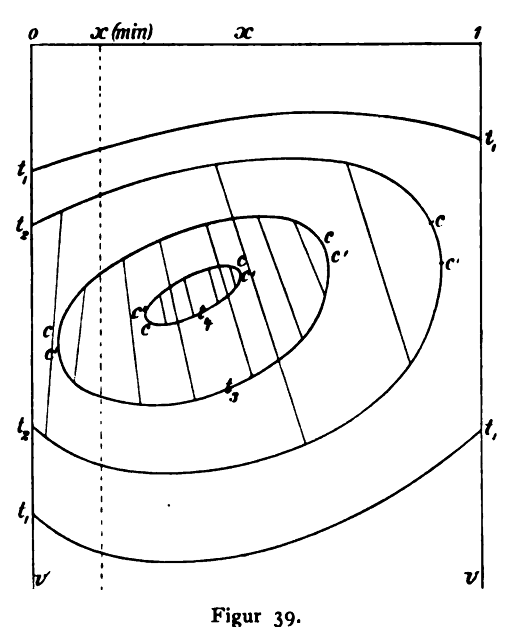
[1] J. J. VAN LAAR, Die Thermodynamik in der Chemie, p. 59 (1893); C. RAVEAU, Beibl. 18. p. 536 (1893); C. DIETERICI, DRUDES Ann. 6. p. 861 (1901); J. D. VAN DER WAALS bei W. H. KEESOM, Comm. Leiden. No. 75. p. 7 (1901). — [2] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) 44. p. 174 (1897). — [3] N. QUINT, Dissertation. Amsterdam. (1900). — [4] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) 6. p. 648 (1903). — [5] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) 4. p. 117 (1902). — [6] C. FRIEDEL, Compt. Rend. 81. p. 152 (1875). — [7] E. F. THAYER, J. phys. Chem. 3. p. 36 (1899). — [8] H. E. ROSCOE, LIEB. Ann. 125. p. 319 (1862). — [9] D. KONOWALOW, WIED. Ann. 14. p. 48 (1881). — [10] G. RYLAND, Am. Chem. J. 22. p. 384 (1899). — [11] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) 4. p. 121 (1902).

Bei Methyläther und Salzsäure[1] bleibt das Minimum bis in das kritische Gebiet bestehen, und es scheint auch ein Maximum in der kritischen Kurve auf-




Figur 38.

zutreten, aber in diesem Falle hat eine chemische Wirkung zwischen den Komponenten statt, welche eine gewisse Unsicherheit in den Ergebnissen der Beobachtungen zur Folge hat. Die Figur 38, welche teils auf diese Untersuchung und teils auf theoretische Betrachtungen gegründet ist, gibt ein Bild der Verhältnisse, welche in einem solchen Falle zu erwarten sind; es gibt dann wieder zwei besondere Punkte *A* und *B*, wie im vorigen Falle: in *A* ist die kritische Temperatur ein Maximum und die Tangente zur Kurve vertikal, in *B* treffen die Minimum-Kurve und kritische Kurve einander berührend zusammen; zwischen *A* und *B* sollte wieder retrograde Kondensation zweiter Art zu erwarten sein, wie aus der relativen Lage von Dampfkurve und kritischer Kurve hervorgeht, in den beiden übrigen Teilen der Kurve ist die Lage normal.




Figur 39.

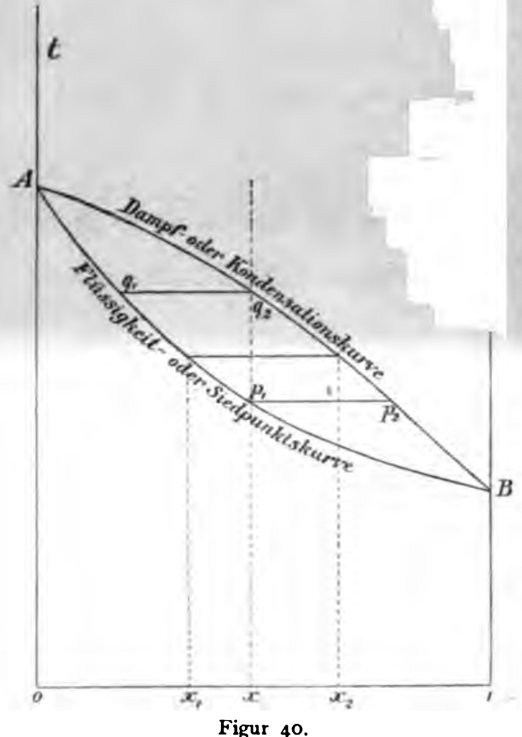
In der $v-x$-Figur muß in diesem Falle bei Erniedrigung der Temperatur zuerst eine geschlossene ringförmige Grenzkurve entstehen, mit zwei kritischen Punkten von entgegengesetzter Lage (Figur 39). Diese Kurve breitet sich allmählich aus: der eine

[1] J. P. Kuenen, Z. Physik. Chem. **37**. p. 485 (1901).

kritische ...ıkt, welcher der $v$-Achse für $x = 0$ zugewendet ist, dreht sich ... der $x$-Achse und in dem Augenblicke, wo derselbe den zugehörigen Punkt ... passiert, erscheint das Minimum im Dampfdruck, wie die Richtungen der geraden Verbindungslinien in der Figur 39 deutlich zur Anschauung bringen: es liegen nachher beide kritischen Punkte in normaler Lage, an der Seite der kleinen Volumina. Auf eine nähere Betrachtung der Erscheinungen braucht nicht eingegangen zu werden: die Eigenschaften der beiden Punkte $A$ und $B$ in Figur ... sind denen der gleichnamigen Punkte der Figur 34 ganz analog.

## Temperatur-Zusammensetzung-Diagramm.

Alle bisher betrachteten Grenzkurven beziehen sich entweder auf eine kon- ...te Temperatur oder auf eine konstante Zusammensetzung: diese Bedingungen ...chen den wichtigsten, sowohl statischen wie dynamischen, Beobachtungs- ...den (Abschnitt I). Eine an... ...ıgung ist diejenige eines konstanten ...uckes: dieselbe ist öfters bei der ... ...ation erfüllt und da es uns in diesem Falle um die Gehalte der Phasen und ...t um die Dichtigkeiten zu tun ist, so wollen wir für den Zweck der ...n Besprechung dieses Gegenstandes hier speziell den Einfluß der Temperatur auf die Gehalte der Phasen bei konstantem Druck erforschen.




Figur 40.

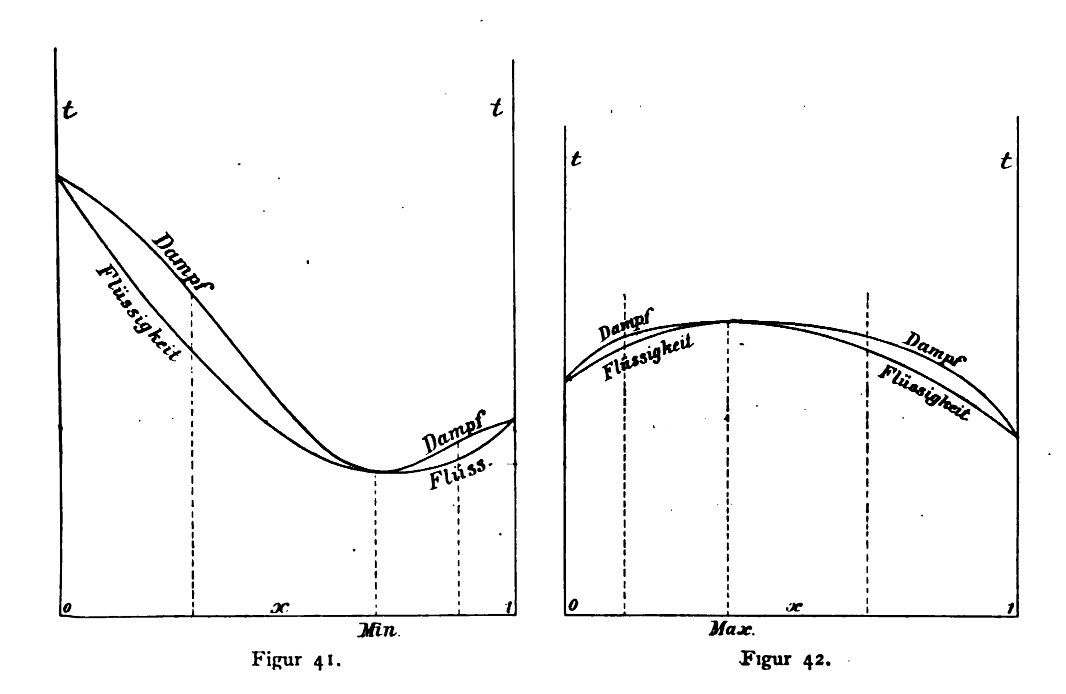
Es sei zunächst ein Gemisch ohne Maximum oder Minimum betrachtet; die $p - t$-Figur lehrt schon, wie sich ein Gemisch unter der genannten Bedingung $p$ = konstant verhalten wird; dieselbe ist offenbar auf einer Geraden parallel der $t$-Achse erfüllt und letztere schneidet eine Grenzkurve in zwei Punkten. Erhöht man die Temperatur eines flüssigen Gemisches und hält den Druck unverändert, so schreitet der Punkt, der den Zustand des Gemisches vorstellt, nach rechts und, wenn der Schnittpunkt mit dem flüssigen Aste der Grenzkurve erreicht wird, fängt das Gemisch zu verdampfen an. Wir nehmen an, daß der Dampf mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt und immer auf dieselbe Temperatur erwärmt ist wie sie. Die Menge des Dampfes nimmt allmählich zu und beim zweiten Schnittpunkte mit der Grenzkurve ist die letzte Spur von Flüssigkeit verschwunden. Die Zusammensetzung des zuerst geformten Dampfes ist von derjenigen der Flüssigkeit verschieden und während der weiteren Verdampfung ändern sich die beiden Phasen regelmäßig in dem nämlichen Sinn, gerade wie bei einer isothermen Volumänderung; die letzte Spur von Flüssigkeit hat eine andere Zusammensetzung wie die ursprüngliche Flüssigkeit, aber der Gehalt des Dampfes ist nun der nämliche ...ie derjenige der ursprünglichen Flüssigkeit.

...llen wir diese Verhältnisse in einer $t - x$-Figur durch eine $p$ = konstant

Grenzkurve dar (Figur 40): bei $p_1$ fängt die Verdampfung des Gemisches $x$ an und der erste Dampf hat die Zusammensetzung $p_2$; die koexistierenden Phasen $x_1$ und $x_2$ liegen nun fortwährend auf derselben Höhe über der $x$-Achse: die beiden Punkte schreiten nach links weiter und liegen endlich in $q_1$ und $q_2$. Die Mengen der Phasen verhalten sich bei jeder Temperatur wie $x - x_1$ und $x_2 - x$ (p. 52) und dieses Verhältnis ist in der Figur durch die Teilstücke der Linie $x_1 x_2$ gegeben. Der untere Ast einer solchen doppelten Grenzkurve stellt offenbar die Abhängigkeit des Siedepunktes eines flüssigen Gemisches bei einem bestimmten Drucke von dessen Gehalte dar, und kann also als Siedepunktskurve bezeichnet werden: der andere Ast könnte dann Kondensationskurve genannt werden.

Bei höherem Drucke, wenn schließlich die kritische Gegend erreicht wird, unterliegt die Grenzkurve gewissen, den Änderungen der $px$-Grenzkurve ähnlichen, Umformungen, aber wir brauchen darauf nicht einzugehen, da wir nachher nur den Destillationsvorgang bei verhältnismäßig niedrigem Drucke betrachten werden.

Die Figuren 41 und 42, welche Gemische mit einem Maximum und Minimum in ihren Siedepunkten wiedergeben, bedürfen keiner weiteren Erläuterung: ein maximaler Siedepunkt entspricht einem minimalen Dampfdruck und umgekehrt.



Figur 41. Figur 42.

Im obigen wurde angenommen, daß der Dampf fortwährend auf dieselbe Temperatur erwärmt bleibt wie die Flüssigkeit und mit dieser in Berührung. Wird der Dampf abgeführt, so ändert sich das Sachverhältnis durchaus, wie wir bei der Besprechung der Destillation auseinander setzen werden. Überdies kühlt sich der Dampf bei einer Destillation gewöhnlich im oberen Teile des Destillationsgefäßes und im Destillationsrohre ab, und wird sich also teilweise kondensieren und als Flüssigkeit in das Gefäß zurückfließen; bei dieser Kondensation finden Änderungen der Zusammensetzung statt und der Dampf verliert dadurch seine Homogenität. Die Mengen der Phasen ändern sich dann offenbar in ganz anderer Weise wie oben, da die abdestillierenden Gemische nicht die nämlichen Gehalte, wie

im einfachen Falle, besitzen und der mittlere Gehalt des im Gefäß hinterbleibenden Gemisches auch in ganz anderer Weise beeinflußt wird; aber die Zusammensetzungen der in jedem Augenblicke in dem Siedegefäße oder anderswo im Gleichgewicht sich befindenden Flüssigkeit und Dampf bleiben auch dann noch durch korrespondierende Punkte $x_1$ und $x_2$ auf der Grenzkurve dargestellt. Eine nähere Betrachtung der Destillation folge in einem späteren Abschnitte (VII).

## Literaturtabelle zu Abschnitt IV.

Kritische Erscheinungen bei Gemischen. (S. weiter die Tabellen über die allgemeine Theorie auf p. 48 und über die Isothermenbestimmungen auf p. 15.)

1. L. CAILLETET, Compt. Rend. **90.** p. 210. 1880. — 2. L. CAILLETET et P. HAUTEFEUILLE, Compt. Rend. **92.** p. 840, 901, 1086. 1881. — 3. J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität. I. Teil (erste Ausgabe 1881); BARTH. 1899. — 4. J. JAMIN, Compt. Rend. **96.** p. 144[illegible] 1883. — 5. S. VON WROBLEWSKI, WIED Ann. **26.** p. 134. 1885. — 6. TH. ANDREWS, Phil. Trans. **178.** p. 45. 1887; Ann. [illegible] 3. p. 411. 1887. — 7. P. DUHEM, J. de Phys. (2) **7.** p. 158. 1888. — [illegible] et E. COLARDEAU, Compt. Rend. **108.** p. 1280. 1889. — 9. J. D. VAN DER W[illegible] itat, 2. Teil (erste Ausgabe 1890): BARTH. 1900. — 10. J. P. KUENEN, Arch. Néerl. **26** [illegible] 354. 1898. — 11. P. DUHEM, Diss. [illegible] Mélanges, 3me Mém. (Facultés de Lille. **3.** [illegible]) 1894. — 12. J. P. KUENEN, Commun. Phys. Labor. Leiden. No. 13. 1894. — 13. J[illegible] ENEN, Commun. No. 17. 1895.

Kritische Tempe[illegible] von Gemischen.
(Vergl. weiter Tabelle ü[illegible]pressionsmethode p. 15.)

1. O. STRAUSS, J. Russ. phys. Ges. [illegible]7. 1880; **13.** p. 270. 1881; **14.** p. 510. 1882. — 2. J. B. HANNAY and J. HOG[illegible] R. S. L. **30.** p. 178, 478, 484. 1880. — 3 J. DEWAR, Proc. R. S. L. **30** [illegible] — 4. W. RAMSAY, Proc. R. S. L. **31.** p. 194. 1881. — 5. B. PAWLEWSKI, [illegible] 466. 1882; **7.** p. 351. 1883. — 6. Fürst B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** p. [illegible] G. C. SCHMIDT, LIEB. Ann. **266.** p. 266. 1891. — 8. M. ALTSCHUL, Z. für [illegible] Gase. **1.** p. 207. 1898.

# V. Betrachtung von speziellen Problemen.

Wir haben uns bisher vollständig auf die Beschreibung der allgemeinen Verhältnisse bei Gemischen im qualitativen Sinn beschränkt und uns dabei teils von experimentellen Ergebnissen, teils von den thermodynamischen Gesetzen leiten lassen. In diesem Abschnitte sollen die wichtigsten speziellen Fälle gesondert betrachtet und dabei auch wo möglich die Erscheinungen in quantitativer Hinsicht analysiert werden.

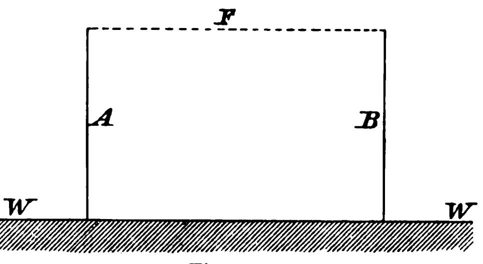
## A. Homogene Zustände. Zustandsgleichung.

Die allgemeine Hypothese, von der wir ausgegangen sind und die die einfachste Zusammenfassung der Erscheinungen in qualitativer Hinsicht bildet, ist die, daß für ein Gemisch eine Zustandsgleichung zwischen $p$, $v$ und $t$ gilt, welche sich von der analogen Beziehung bei einheitlichen Stoffen nicht wesentlich unterscheidet. VAN DER WAALS hat dieser Beziehung die wohlbekannte Form gegeben:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = Rt\,.$$

Die nämliche Gleichung gilt nun nach VAN DER WAALS auch für ein Gemisch; die Konstanten $a$, $b$ und $R$ haben für jedes Gemisch bestimmte Werte und können für Gemische von zwei gegebenen Stoffen als Funktionen der Zusammensetzung $x$ ausgedrückt werden. Die Konstante $a$ ist die Anziehungskonstante, d. h. sie hängt von der gegenseitigen Anziehung der Molekeln ab, $b$ ist die Volumkonstante: sie drückt das Vierfache des von den Molekeln eingenommenen Volums aus. Um die Bedeutung dieser Konstanten etwas näher erläutern zu können, wollen wir hier eine einfache Methode[1] zur Herleitung der Zustandsgleichung kurz angeben, ohne auf rein mathematische Rechnungen einzugehen.

Betrachten wir dazu das kinetische Gleichgewicht der Substanzmenge, welche in einem rechtwinkelig-parallelopedischen Raum enthalten sei, dessen eine Seitenfläche von einem Teil der Außenwand $W$ des Gefäßes gebildet sei; dieser Raum ist in der Figur 43 in Durchschnitt wiedergegeben. Wir brauchen die Kräfte, welche an die Seitenfläche $A$ und $B$ angreifen, nicht zu berücksichtigen, da dieselben einander neutralisieren. Auf die Außenwand wirkt der äußere Druck $p$ nach oben. Auf die Oberfläche $F$ wirken dreierlei Kräfte, welche wir nacheinander besprechen wollen.



Figur 43.

1) Erstens gibt es einen kinetischen Druck, welcher daher rührt, daß Moleküle in allen Richtungen durch die Fläche hindurchfliegen; bekanntlich ist die Vermehrung der Bewegungsgröße nach innen, welche dadurch erfolgt, und deshalb der kinetische Druck (pro Flächeneinheit) gleich zwei Drittel der kinetischen Energie $K$ der Moleküle pro Volumeinheit, also $^2/_3\,K$. 2) Zweitens haben wir die Anziehung der Molekeln, welche oberhalb der Fläche sich befinden, auf diejenigen, welche in dem betrachteten Raum enthalten sind; diese Anziehung ist den Dichtigkeiten der Molekeln auf beiden Seiten proportional und hängt von der Natur der Stoffe ab. Für eine einheitliche Substanz kann man dieselbe also in der Form $\frac{a}{v^2}$ schreiben; für ein Gemisch, in dem die Molekülzahlen sich wie $x$ und $1-x$ verhalten, erhält man offenbar wieder einen Ausdruck von der Form $\frac{a_x}{v^2}$, wo jetzt:

$$a_x = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2 x^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Hierin stellen $a_1$ und $a_2$ Anziehungskonstanten für die zwei Komponenten und $a_{12}$ die analoge Konstante für die gegenseitige Anziehung zwischen den zwei Arten von Molekeln vor; die Indizes 1 und 2 beziehen sich hier also auf die zwei Komponenten, nicht wie sonst in unseren Formeln auf die Phasen. Man kann sich noch die Frage stellen, ob zwischen $a_{12}$ einerseits und $a_1$ und $a_2$ andererseits theoretisch vielleicht eine Beziehung zu erwarten sei; a priori erscheint es nicht wahrscheinlich, daß die Anziehung zwischen zwei Arten von Molekülen mit den Anziehungen der einzelnen Molekülarten in nahem Zusammenhang stehen würde, und man dürfte vielmehr erwarten, daß $a_{12}$ eine von den beiden anderen ganz unabhängige Konstante sein wird. Es haben allerdings GALITZINE[2] und später D. BERTHELOT[3] die Hypothese aufgestellt, daß $a_{12}^2 = a_1 a_2$:

[1] Diese Methode rührt von H. A. LORENTZ her und wurde von ihm im BOLTZMANN-Jubelband (1904) angewandt. — [2] Fürst B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** p. 770 (1890). — [3] D. BERTHELOT, Compt. Rend. **126.** p. 1856 (1898).

es vereinfachen sich dann die auf der Zustandsgleichung fußenden Gesetze in vielen Fällen erheblich, aber wie wir später sehen werden, wird die Hypothese von dem Beobachtungsmaterial nicht bestätigt.

3) Zuletzt kommen die abstoßenden Kräfte in Betracht, welche auf die unterhalb der oberen Fläche und in der Nähe derselben sich befindenden Moleküle ausgeübt werden in dem Augenblick, wo dieselben mit anderen Molekülen gerade oberhalb der Fläche, zusammenstoßen; diese Gesamtwirkung hängt offenbar nicht nur von der Zahl der Molekeln und ihren Geschwindigkeiten, sondern auch von ihren Dimensionen ab. Die diesbezügliche Rechnung ist nur durchgeführt worden in der Hypothese kugelförmiger Molekeln und sogar dann ist sie nur eine angenäherte: das Resultat für eine einzige Molekülart ist $^2/_3 K \frac{b}{v-b}$ [1], wo $b$ das Vierfache des von den Molekülen selbst eingenommenen Volums bezeichnet; für ein Gemisch wird ein ähnlicher Ausdruck erhalten, nur hat dann $b$ folgende Bedeutung:

$$b = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2, \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

wo $b_1$ und $b_2$ sich wieder auf die einzelnen Substanzen beziehen, während

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2}\left(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Das Ergebnis (2) kann nun hypothetischer Weise auf wirkliche Substanzen, deren Moleküle nicht als elastische Kugeln zu betrachten sind, ausgedehnt werden, und man kann dann zugleich die einfac[illegible] Beziehung (3) zwischen den Konstanten $b$ fallen lassen.

Die Gleichung, v[illegible]icht der oben einzeln betrachteten Kräfte ausdrückt, gestaltet sich [illegible]rweise:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{2}{3}K + \frac{2}{3}K\frac{\quad}{v-b} = \frac{2}{3}K\frac{v}{v-b}$$

oder

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = \frac{2}{3}Kv.$$

Nach der kinetischen Theorie ist nun bekanntlich die mittlere kinetische Energie der Moleküle bei der nämlichen Temperatur für alle Gase die gleiche; das zweite Glied der Gleichung ist somit der Zahl der Molekule im Volum $v$ proportional und übrigens eine reine Temperaturfunktion. Schreibt man dasselbe in der Form: $Rt$, so ist $t$ die absolute Temperatur und $R$ ist nach dem obigen, in Übereinstimmung mit dem AVOGADROschen Gesetze, der Molekülzahl im Volum $v$ proportional. Nimmt man also von verschiedenen Gasen und Gemischen Mengen, welche eine gleiche Zahl Moleküle enthalten, so ist $R$ eine universelle Konstante. Man erhält jene Mengen, mit für unseren Zweck genügender Annäherung, indem man das Volum der Substanz bei einer Atmosphäre und 0° C. als Einheit des Volums anwendet. Wo sehr große Genauigkeit gewünscht wird, soll die Abweichung vom AVOGADROschen Gesetze bei einer Atmosphäre für die einzelnen Gase und Gemische berechnet und die Volumeinheit dementsprechend korrigiert werden. Natürlich kann die Zustandsgleichung auch auf Masseneinheiten umgerechnet werden. Wir wollen uns jedoch einfachheitshalber bei der jetzigen Anwendung nur der Moleneinheiten bedienen.

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität I. p. 41, 60 (1899), wo auch die betreffende Literatur besprochen wird. — [2] H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 12. p. 134 (1881).

## Darstellung von Isothermenbeobachtungen.

Es soll nun nochmals daran erinnert werden, daß die WAALSsche Gleichung in quantitativer Hinsicht schon bei einheitlichen Stoffen den Erscheinungen nur sehr unvollkommen entspricht und beispielsweise beim kritischen Punkte schon ganz versagt; für Gemische wird sich dieselbe gewiß nicht besser erhalten. Um die Gleichung bei kleinerem Volum anwenden zu können, hat man sie in verschiedenen Weisen zu modifizieren versucht; diese Modifikationen komplizieren die Gleichung nicht nur, sondern machen auch die Anwendung auf Gemische oft nutzlos, da der Verband zwischen Gemischen und deren Bestandteilen, welche in obigen Gleichungen ausgedrückt ist, durch die Modifikationen teilweise oder ganz verloren geht.

Um die Isothermen von Gemischen von Kohlensäure und Chlormethyl durch Zustandsgleichungen darzustellen, hat der Verfasser[1] die CLAUSIUSsche Formel[2] verwendet, wie auch schon vorher MARGULES[3] und GALITZINE[4] für das von ANDREWS untersuchte Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff. In dieser Gleichung ist erstens die Attraktionskonstante $a$ der Temperatur umgekehrt proportional angenommen, und weiter dem Volum im Attraktionsgliede eine Konstante $c$ zugefügt worden: das fragliche Glied hat also die Gestalt: $\frac{a}{T(v+c)^2}$. Die Bedeutung der Attraktionskonstante selbst wird dadurch nicht wesentlich geändert und auch nicht, falls eine noch verwickeltere Funktion von $T$ angewandt wird: immer kann eine quadratische Beziehung zwischen diesen Konstanten, wie in der ursprünglichen Gleichung, angenommen werden; anders verhält es sich mit der neuen Konstante $c$, für welche keine molekulare Bedeutung sich angeben läßt. Um dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände, auf das wir nachher zu sprechen kommen, zu genügen, soll nach KAMERLINGH ONNES[5] die Beziehung $c = k \times b$ angenommen werden, wo $k$ eine universelle Konstante andeutet, aber physikalisch läßt sich diese Gleichung nicht herleiten. Wird $c$ ausgelassen, so muß die Konstante $b$ als Funktion des Volums betrachtet werden, damit den Beobachtungen genügt werden kann.

Dieser Weg ist von QUINT,[6] auf Vorschlag von VAN DER WAALS, eingeschlagen worden; es bleibt dann wesentlich die ursprüngliche Gleichung in der einfachen Form behalten, aber um die Beobachtungen darstellen zu können, werden beide Konstanten sowohl $a$ wie $b$ veränderlich angenommen, nämlich $a$ als eine Funktion der Temperatur und $b$ als eine Funktion des Volums: es müssen dann die Werte jener Größen bei jeder Temperatur und jedem Volum unmittelbar aus den Isothermen-Beobachtungen hergeleitet werden; aber der Verband zwischen den Konstanten, welcher in den Gleichungen (1) und (2) ausgedrückt ist, bleibt dann bestehen und es können deshalb auch Werte für die Größen $a_{12}$ und $b_{12}$ aus den Beobachtungen erhalten werden. In dieser Weise kann in die Kenntnis von Molekulargrößen bei Gemischen etwa ebensoweit vorgedrungen werden, wie bei einheitlichen Stoffen.

Wir lassen hier die von QUINT aus seinen Beobachtungen über Gemische von Äthan und Salzsäure berechneten Konstanten in einer Tabelle folgen: dieselbe möge dienen, um in einem speziellen Fall die relativen Werte dieser Größen bei den Komponenten und ihren Gemischen deutlich hervortreten zu lassen.

---

[1] J. P. KUENEN, Arch Néerl. **26.** p. 354 (1893). — [2] R. CLAUSIUS, WIED. Ann. **9.** p. 337 (1880). — [3] M. MARGULES, Wien. Ber. **97.** p. 1399 (1888); **98.** p. 883 (1889). — [4] Fürst B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** p. 588, 770 (1890). — [5] H. KAMERLINGH ONNES, Kon. Ak. v. Wet. Amst. **21.** (1881). — [6] N. QUINT, Dissertation. Amsterdam (1900).

Attraktionskonstante: Salzsäure + Äthan.

| | $x$ | Attraktionskonstante $a \times 10^5$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 52°,5 | 41°,45 | 30°,23 | 21°,3 |
| Salzsäure . . . | 0 | 712 | 737 | 761 | 781 |
| Äthan . . . . . | 1 | 1061 | 1077 | 1093 | 1113 |
| 1. Gemisch . . | 0,1388 | 717 | 741 | 763 | 782 |
| 2. „ . . | 0,4035 | — | 787 | 807 | 824 |
| 3. „ . . | 0,6167 | 845 | 861 | 880 | 896 |
| 4. „ . . | 0,7141 | 891 | 906 | 924 | 941 |
| $a_{12} \times 10^5$ | | 712 | 725 | 745 | 758 |

Molekularvolumkonstante: Salzsäure + Äthan

| | $x$ | Volumkonstante $b \times 10^5$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $v = \infty$ | $v = 0,02$ | $v = 0,007$ | $c \times 10^5$ |
| Salzsäure . . . | 0 | 145 | 151 | 163 | 126 |
| Äthan . . . . . | 1 | 245 | 260 | $286^5$ | 290 |
| 1. Gemisch . . | 0,1388 | 166 | 170 | 177 | 76 |
| 2. „ . . | 0,4035 | 200 | 203 | 207 | 48 |
| 3. „ . . | 0,6167 | $221^5$ | 226 | 234 | 86 |
| 4. „ . . | 0,7141 | 229 | 235 | 246 | 122 |
| $b_{12} \times 10^5$ | | [illegible] | 222 | 213 | − 92 |

Die Druckeinhei[illegible] einer Atmosphäre, die Volumeinheit das Volum de[illegible]er Atmosphäre und 0° C.: nach dem AVOGADROschen Gesetz[illegible]ase und Gemische in jenem Volum eine gleiche Zahl von Molekülen u[illegible] soll also für $x$ in diesem Falle der Molekularbruch genommen werden. [illegible]erechnung der Konstanten wurde in diesem Falle dadurch erleichtert, daß die genannten Gemische ein Maximum im Dampfdruck zeigen und daß eins der untersuchten Gemische sich nur wenig vom Maximum-Gemisch entfernte: dasselbe verhält sich also nach obigem fast ganz wie eine einheitliche Substanz, und die Konstanten für dasselbe konnten in der Zustandsgleichung $a$ und $b$ unmittelbar mit Hülfe der kritischen Größen ohne Rücksicht auf die anderen Gemische oder Komponenten berechnet werden. Aus $a$ und $b$ für das Gemisch und für die Komponenten ergeben sich sofort die Werte von $a_{12}$ und $b_{12}$ und es können dann die Konstanten für die übrigen Gemische berechnet und die Beobachtungsdata mit der Zustandsgleichung verglichen werden. Diese Vergleichung ergab ziemlich befriedigende Resultate, aber sie wurde von QUINT nur bei relativ großen Volumen durchgeführt; unter diesen Umständen konnte die Abhängigkeit der Konstante $b$ vom Volum durch die einfache Gleichung $b = b' + \frac{c}{v}$ dargestellt werden, aber diese Formel fängt bei kleineren als den in der Tabelle mitgeteilten Volumen zu versagen an. (Die Tabelle enthält bei QUINT die aus der Formel berechneten Werte von $b$ für das Volum 0,004, aber dieselben genügen schon den Beobachtungen nicht.) Berechnet man aus den Beobachtungen $b$ bei kleineren Volumen, z. B. beim Flüssigkeitsvolum, so findet man Zahlen, welche kleiner sind als bei größeren Volumen: es nimmt also die Volumkonstante $b$ zuerst zu und später wieder ab; dies gilt für die Gemische ebenso wie für die Komponenten. Nach der kinetischen Theorie soll $b$ tatsächlich bei großen Dichtigkeiten abnehmen.

Was die Attraktionskonstante anbetrifft, so zeigt die Tabelle, wie dieselbe

bei Temperaturerhöhung abnimmt: dies gilt für die relative Anziehung $a_{12}$ wie für die Konstanten der einzelnen Stoffe. Die gegenseitige Anziehung hat offenbar einen Wert von der gleichen Größenordnung wie die $a$ für die Bestandteile, nur ist er relativ etwas kleiner: letzteres hängt, wie wir später sehen werden, mit dem Bestehen eines Maximums im Dampfdruck und eines Minimums in der kritischen Temperatur bei diesen Gemischen zusammen. Die Attraktionskonstanten genügen der Bedingung $a_{1\,2}^{\,2} = a_1 a_2$ (p. 95) nicht: es ist in diesem Falle $a_{12}$ sogar kleiner als die beiden Größen $a$ für die Komponenten.

### Berechnung von $\psi$ nach der Zustandsgleichung.

Aus dem obigen ersieht man, daß es kaum die Mühe lohnen würde, die Zustandsgleichung in der ursprünglichen Gestalt als genau anzunehmen und dann mit Hülfe derselben die Koexistenzerscheinungen vollständig zu entwickeln; wir wollen aber später einige spezielle Fälle betrachten, in denen jene Gleichung angenähert genaue Resultate zu liefern imstande ist, und welche also besondere Erwähnung verdienen: jedenfalls darf man nicht erwarten, daß dergleichen aus der Zustandsgleichung zu ziehende Schlüsse für abnorme[1] Stoffe auch nur angenäherte Gültigkeit haben werden, da ja dieselbe, wie die Herleitung zeigt, dann nicht gelten kann.

Nehmen wir die Zustandsgleichung,

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = Rt\,,$$

als gültig an, so läßt sich der Ausdruck für $\psi$ oder $\zeta$ vollständig angeben: es ist nämlich nach p. 44:

$$\psi = -\int p\,dv + Rt\{x \log x + (1 - x)\log(1 - x)\} + Px + Q,$$

woraus durch Integration:

$$\psi = -Rt \log(v - b) - \frac{a}{v} + Rt\{x \log x + (1 - x)\log(1 - x)\} + Px + Q;$$

von diesem Ausdruck werden wir unten Gebrauch machen.

## B. Druck- und Volumänderung bei Mischung zweier Gase.

### Daltons Gesetz.

Nach einem bekannten von DALTON[2] ausgesprochenen Näherungsgesetze übt ein Gemisch von Gasen in einem gegebenen Volum einen Druck aus, welcher der Summe der von den Komponenten einzeln in einem gleich großen Volum ausgeübten Drucke gleich ist. Nimmt man auch das BOYLEsche Gesetz sowohl für das Gemisch wie für die Komponenten als gültig an, so kann man aus dem DALTONschen Gesetz auch unmittelbar folgendes schließen: das Volum eines Gemisches bei gegebenem Drucke ist gleich der Summe der Volume, welche die Bestandteile unter dem nämlichen Drucke einnehmen würden. Auf letzteres Gesetz wurde speziell von AMAGAT[3] die Aufmerksamkeit hingelenkt und dasselbe ausführlich geprüft. Werden diese Gesetze nicht erfüllt, so können die Abweichungen als die Druckänderung, resp. Volumänderung, bei der Mischung angegeben werden.

---

[1] Unter abnormen Stoffen verstehen wir diejenigen, bei welchen man aus verschiedenen Gründen Assoziation von Molekülen, speziell im flüssigen Zustande, annimmt. — [2] J. DALTON, GILBERTS Ann. **12.** p. 385; **15.** p. 21 (1803). — [3] E.-H. AMAGAT, Ann. Chim. Phys. (5) **19.** p. 384 (1880); Compt. Rend. **127.** p. 88 (1898); vergl. A. LEDUC, Compt. Rend. **126.** p. 218 (1898), D. BERTHELOT, ib. p. 1703.





Dem DALTONschen Gesetze schließt sich der geläufige Begriff des Partialdruckes in natürlicher Weise an: ist nämlich der Gesamtdruck eines Gemisches gleich der Summe der Drucke für die in demselben Volum gedachten Komponenten, so kann man sich denselben als durch die Komponenten gesondert ausgeübt denken; jede Komponente trägt dann ihren Anteil zum Gesamtdruck bei und dieser Anteil nennt man sachgemäß den Partialdruck. Bei der Berechnung desselben soll auf die Abweichungen vom BOYLEschen Gesetze bei den Komponenten Rücksicht genommen werden.

Denken wir uns die Stoffe zunächst bei sehr großem Volum, so dürfen wir für Gemische wie für einheitliche Stoffe, sowohl das AVOGADROsche wie das BOYLEsche Gesetz als genau gültig betrachten, und es muß dann auch das DALTONsche Gesetz erfüllt sein; in diesem Falle kann der Partialdruck in einfacher Weise geschrieben werden. Sein Wert für die beiden Komponenten ist dann nämlich einfach gleich $p(1-x)$ und $px$, deren Summe offenbar gleich $p$ ist; $x$ ist hier der Molenbruch.

Bei größeren Dichtigkeiten fängt das BOYLEsche sowie das DALTONsche Gesetz zu versagen an und, wie wir sehen werden, sind die Abweichungen von beiden von derselben Größenordnung: in solchen Fällen kann man immer noch $p(1-x)$ und $px$ als die Partialdrucke bezeichnen, aber dann sind diese Drucke nicht gleich denjenigen, welche die Substanzen gesondert ausüben würden. Bezeichnet man dagegen letztere Drucke als die Partialdrucke, so ist deren Summe nicht mehr gleich dem Gesamtdruck. Die hier angedeutete Beschränkung des Begriffes „Partialdruck" wird vielfach nicht gehörig im Auge behalten.

Das DALTONsche Gesetz läßt [illegible] bekanntlich auf den Fall eines in einem Gasraum gesättigten Dampfes anw[illegible] diese Anwendung hängt aber von einer Hypothese ab, welche vom [illegible]etze ganz unabhängig ist, nämlich daß der Sättigungszustan[illegible]n dem mit ihm gemischten Gase unabhängig ist. Das erst[illegible] daß der Druck über der Flüssigkeit gleich ist der Summe der vom [illegible] Dampfe in dem gleichen Raume ausgeübten Drucke, das zweite Gesetz [illegible]en, daß der Dampf, der sich im Gemische vorfindet, auch für sich allein [illegible]selben Raum gesättigt sein würde. In diesem Falle können wieder die Ausdrücke $p(1-x)$ und $px$ als die Partialdrucke bezeichnet werden, aber dieselben sind nur dann Partialdrucke im eigentlichen Sinne, falls für das Gemisch die Gasgesetze mit Einbegriff des DALTONschen Gesetzes als gültig angenommen werden dürfen. Der Partialdruck des Dampfes kann dann mit dem Dampfdruck der reinen Substanz verglichen werden; auf diese Vergleichung kommen wir bei der Besprechung der nicht homogenen Zustände zurück. In einer vollständigen Analyse sollen auch die Abweichungen von den Gasgesetzen mit in Betracht gezogen werden.

Auch im allgemeinen Falle, wo beide Komponenten sich sowohl in der Flüssigkeit wie im Dampfe in vergleichbaren Mengen vorfinden, d. h. wo man es mit einem verdampfenden Flüssigkeitsgemisch zu tun hat, ist der nämliche Begriff des Partialdruckes noch anzuwenden: man nimmt dann wieder oft an, daß die Gasgesetze mit genügender Genauigkeit erfüllt sind, d. h. daß die Größen $p(1-x)$ und $px$ den von den Komponenten gesondert ausgeübten Drucken merklich gleich sind und bezeichnet jedenfalls diese Größen mit dem Namen „Partialdruck".

## Abweichungen vom Daltonschen Gesetze.

Die Frage nach Abweichungen von den oben erwähnten einfachen Mischungsgesetzen kann entweder unmittelbar experimentell oder mit Hilfe von Dichtigkeitsbestimmungen und Isothermenbeobachtungen beantwortet werden: aus letzteren können die fraglichen Größen entweder graphisch oder, falls Zustandsgleichungen zu Diensten stehen, durch Rechnung gefunden werden. Erstere Methode ist nur

selten angewandt worden. Schon REGNAULT[1] prüfte das Gesetz, indem er die Kompressibilität von Gemischen maß und die Drucke mit der Summe der berechneten Partialdrucke verglich. Da der Druck aber nur bis zwei Atmosphären erhöht wurde, war das Ergebnis zweifelhaft. Spätere Beobachter, wie TROOST und HAUTEFEUILLE,[2] erhielten unzweideutige Abweichungen vom DALTONschen Gesetze. In Verbindung mit der Frage nach der Gültigkeit des Gesetzes bei Dämpfen, prüften GUGLIELMO und MUSINA[3] dasselbe bei Gemischen von Luft und ungesättigtem Äther- und Schwefelkohlenstoffdampf. An ein Barometerrohr war oben ein Ballon angeblasen, der ungesättigten Dampf enthielt; dazu ließ man ein Luftvolum treten und brachte durch weiteres Einsenken des Barometerrohres in das Quecksilber das Volumen wieder auf den früheren Wert zurück; bei einem Versuche mit Schwefelkohlenstoff ergab sich, daß der Gesamtdruck, der etwa 670 mm betrug, wovon der Dampf etwa 400 mm lieferte, 1,2 mm hinter dem vom DALTONschen Gesetz geforderten zurückblieb. Für Äther war die Abweichung noch etwas größer.

BRAUN[4] führte einige Versuche bei Atmosphärendruck mittels eines besonderen Mischungsapparates aus: ungefähr gleiche Volumina zweier Gase wurden durch Öffnung eines Hahnes bei konstant erhaltenem Gesamtvolum gemischt und die Druckänderung beobachtet. Es wurden bisweilen beträchtliche Druckzunahmen wahrgenommen, z. B. für schweflige Säure und Wasserstoff 4 mm; dieselben sind größtenteils von Abweichungen vom BOYLEschen Gesetze für die Komponenten bei ihren Ausdehnungen auf das größere Volum bedingt: nachdem die Korrektionen für dasselbe angebracht waren, wurde bei den meisten Gemischen eine Druckabnahme erhalten, z. B. etwa 4 mm bei $SO_2$ und $CO_2$, 1 mm bei $SO_2$ und Wasserstoff, aber bisweilen auch eine Zunahme, wie 0,22 mm bei Wasserstoff und Luft. Die in der Weise berechneten Druckänderungen stellen augenscheinlich wieder Abweichungen vom DALTONschen Gesetze dar. Wäre bei den Versuchen der Druck konstant erhalten, so würden korrespondierende Volumänderungen beobachtet sein.

Ähnliche Druckzunahmen infolge von Mischung bei konstantem Volum wurden vom Verfasser[5] bei Gemischen von Kohlensäure und Chlormethyl konstatiert, aber direkte Messungen wurden nicht angestellt.

### Volumänderung bei Vermischung zweier Gase.

Bei der Bearbeitung seiner Isothermenbestimmungen für Luft kam AMAGAT[6] zu dem Schluß, daß für Gemische von Sauerstoff und Stickstoff das Gesamtvolum mit großer Annäherung gleich der Summe der partiellen Volume der Komponenten unter gleichem Drucke ist und daß die Annäherung an das DALTONsche Gesetz viel geringer ist. In der Tat darf man erwarten, daß dies im allgemeinen so sein muß, wenigstens bei großen Drucken, d. h. großen Dichtigkeiten: im flüssigen Zustande ist nämlich das Volumgesetz angenähert erfüllt und das Druckgesetz garnicht; bei sehr kleinen Dichtigkeiten ist das Gesetz auch genau richtig und die Abweichungen in anderen als den Grenzzuständen werden deshalb auch innerhalb endlicher Grenzen beschränkt bleiben. Für die Beurteilung der Größenordnung dieser Abweichungen bei mittleren Dichtigkeiten teilen wir hier eine der von QUINT[7] aus seinen Isothermenbestimmungen für Salzsäure und Äthan erhaltenen Tabellen mit.

---

[1] V. REGNAULT, Mém. de l'Ac. d. Sc. **26.** p. 256 etc. (1862). — [2] L. TROOST & P. HAUTEFEUILLE, Compt. Rend. **83.** p. 333, 975 (1876). — [3] G. GUGLIELMO & V. MUSINA, Beibl. **12.** p. 464 (1888). — [4] F. BRAUN, WIED. Ann. **34.** p. 943 (1888). — [5] J. P. KUENEN, Arch. Néerl. **26.** p. 354 (1893). — [6] E.-H. AMAGAT, Compt. Rend. **127.** p. 88 (1898). — [7] N. QUINT, Dissertation, Amsterdam. 1900.

**Volumänderung bei Vermischung von Salzsäure ($x = 0$) und Äthan ($x = 1$) unter konstantem Druck.**

| | | $\{v - v_1(1-x) - v_2 x\} \cdot 10^5$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | $p$ | $x = 0{,}1388$ | 0,4035 | 0,6167 | 0,7141 |
| 52,°5 | 56 | 72 | | 175 | 163 |
| | 51 | 71 | | 162 | 153 |
| | 48 | 66 | | 150 | 148 |
| | 45 | 61 | | 149 | 141 |
| | 37,5 | 61 | | 130 | 123 |
| 41,°45 | 51 | 84 | 201 | 226 | 216 |
| | 48 | 75 | 182 | 202 | 195 |
| | 43 | 71 | 163 | 178 | 168 |
| 30,°23 | 45 | 99 | 241 | 286 | 276 |
| | 37,5 | 77 | 176 | 202 | 196 |
| 21,°3 | 37,5 | 106 | 236 | 274 | 267 |

Die Änderungen sind bei diesen Gemischen positiv, d. h. die Gase dehnen sich bei der Mischung unter konstantem Druck aus, gerade wie die Mehrzahl der von BRAUN untersuchten Gase (s. oben); je höher die Temperatur, um so kleiner sind die Ausdehnungen, was sich auch mit unseren allgemeinen Vorstellungen über den Gaszustand gut verträgt. Ähnliche Abweichungen ergaben sich bei Gemischen von Kohlensäure und [illegible]rmethyl nach den oben erwähnten Beobachtungen des Verfassers. Die [illegible]chungen sind aber bisweilen von entgegengesetztem Vorzeichen, wi[illegible]ler von BRAUN untersuchten Kombinationen.

Positive Änderungen wurden [illegible] LEDUC[1] und SACERDOTE[2] bei Gemischen von $N_2O$ und $CO_2$ und v[illegible]nd $CO_2$ erhalten.

### Weitere R[illegible]ungen.

Ausführliche Rechnungen über das DALTONsche Gesetz wurden von MARGULES[3] und GALITZINE[4] mit Hilfe der Isothermenbeobachtungen von ANDREWS über ein Gemisch von Kohlensäure und Stickstoff durchgeführt; die nachstehende, der Arbeit von GALITZINE entnommene Tabelle möge den Gang der Abweichungen von diesem Gesetze illustrieren.

DALTONS Gesetz,
Gemisch von 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff; $t = 31{,}^{0}3$

| Druck $p$ | Summe der Teildrucke: $p_1 + p_2$ | Differenz $p_1 + p_2 - p$ |
|---|---|---|
| 43,51 | 44,05 | 0,54 |
| 51,21 | 52,04 | 0,83 |
| 58,07 | 59,21 | 1,14 |
| 66,96 | 68,44 | 1,48 |
| 76,30 | 78,23 | 1,93 |
| 95,33 | 98,45 | 3,12 |
| 119,1 | 123,9 | 4,8 |
| 161,9 | 167,5 | 5,6 |
| 262,8 | 250,7 | − 12,1 |

1 A. LEDUC, Compt. Rend. **126.** p. 128 (1898). — 2 P. SACERDOTE, Compt. Rend. **126.** p. 218, 338 (1898). — 3 M. MARGULES, Wien. Ber. **97.** p. 1399 (1888); **98.** p. 885 (1889). — 4 Fürst B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** p. 588, 770 (1890).

Im allgemeinen fällt der wirklich beobachtete Druck kleiner aus als die Summe der Partialdrucke beider Gase; und die Unterschiede sind um so größer, je niedriger die Temperatur ist. Außerdem stellt sich das Resultat heraus, daß bei fortgesetzter Kompression die Abweichungen anfangs zunehmen, ein Maximum erreichen, dann wieder abnehmen und durch Null hindurch ins Negative übergehen. Es findet sich hier eine unverkennbare Analogie mit den Abweichungen vom BOYLEschen Gesetze vor. Bei sehr hohen Drucken ist von einer Erfüllung des DALTONschen Gesetzes gar keine Rede mehr. Bei Gemischen von Kohlensäure und Chlormethyl (KUENEN) und von Äthan und Salzsäure (QUINT) wurden ähnliche Resultate erhalten, aber bei den höchsten angewandten Drucken hatte noch keine Umkehrung des Vorzeichens stattgefunden; die von GUGLIELMO und MUSINA beobachtete Druckverminderung ist mit den späteren ausführlichen Beobachtungen auch in gutem Einklang.

VERSCHAFFELT[1] stellte Isothermenbeobachtungen mit einigen Gemischen von Kohlensäure und Wasserstoff an: nach einigen von VAN DER WAALS[2] über diese Beobachtungen angestellten Rechnungen ist die Abweichung vom DALTONschen Gesetze bei diesen Gemischen in dem gewöhnlichen Sinn, d. h. derart, daß der Druck des Gemisches bei nicht zu großen Dichtigkeiten kleiner, bei größeren Dichtigkeiten dagegen größer ist als die Summe der Partialdrucke. VERSCHAFFELT selbst hat seine Resultate in anderer Weise berechnet: erstens hat er sich nicht mit der Annahme begnügt, daß Gase bei einem Drucke von einer Atmosphäre in dem gleichen Volum eine gleiche Zahl von Molekülen enthalten, sondern er hat die Volumina, für welche diese Gleichheit der Molekülzahlen wirklich zutrifft, durch Rechnung bestimmt. Es konnten deshalb nun bei höheren Drucken fortwährend Mengen der Gase und Gemische verglichen werden, welche eine gleiche Zahl von Molekülen enthielten, und er stellte sich die Frage, wie in einem bestimmten Volum der Druck des Gemisches sich ändert, falls die Moleküle des einen Stoffes, bei konstanter Gesamtzahl, allmählich durch Moleküle des zweiten Stoffes ersetzt werden, oder welche Beziehung zwischen $p$ und $x$ besteht. Es ergab sich, daß der Druck sich nicht linear mit dem Molenbruch änderte, sondern immer größer war als im Falle einer linearen Beziehung. In einem Zustande, wo das AVOGADROsche Gesetz noch gültig wäre, sollte sich der Druck bei der gedachten Ersetzung der Moleküle natürlich gar nicht ändern.

### Anwendung der Zustandsgleichung.[3]

Es fragt sich nun, wie die oben mitgeteilten Abweichungen von den verschiedenen Annäherungsgesetzen sich mit Hilfe der Zustandsgleichung erklären lassen: über diese Frage hat VAN DER WAALS in seiner Schrift über Gemische ausführliche Rechnungen angestellt; der ziemlich komplizierten Gestalt der Zustandsgleichung zufolge kann die Differenz zwischen wirklichem Drucke und Summe der Partialdrucke, oder zwischen Volum und Summe der Teilvolume nicht ohne erhebliche Vernachlässigungen in einfacher Gestalt erhalten werden. Hat man es mit einem speziellen Fall zu tun, so ist eine derartige Lösung der Gleichungen auch eigentlich ganz überflüssig, da man die fraglichen Abweichungen entweder graphisch oder mittels vorher bestimmter Zustandsgleichungen einzeln ausrechnen kann. Falls die Beobachtungen durch die Zustandsgleichungen mit genügender Annäherung dargestellt werden, werden auch die fraglichen Abweichungen von den Näherungsgesetzen den aus jener Gleichung herzuleitenden Regeln offenbar folgen müssen: es kann uns deshalb z. B. nicht wundern, daß QUINT,[4] nachdem er die Anwendbarkeit der Zustandsgleichung zwischen be-

[1] J. E. VERSCHAFFELT, Dissertation, Leiden (1899). — [2] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II, p. 77 ff. (1900). — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II, p. 53 (1900). — [4] N. QUINT, Dissertation, Amst. 1900.

stimmten Volumgrenzen bei seinen Gemischen dargetan hat, nun auch für die genannten Differenzen Zahlenwerte erhält, welche sich gut mit der Zustandsgleichung vertragen. Doch hat die allgemeine Lösung unserer Aufgabe den wichtigen Vorteil, daß sie das Abhängigkeitsgesetz zwischen den Abweichungen und den Konstanten $a$ und $b$, deren physikalische Bedeutung oben erläutert wurde, zur Anschauung zu bringen gestattet.

Die Abweichung vom DALTONschen Gesetze gestaltet sich am einfachsten: berechnen wir dieselbe zuerst. Der Druck des Gemisches genügt der Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{Rt}{v - b};$$

diese Gleichung bezieht sich auf eine molekulare Menge des Gemisches. Um den Partialdruck der ersten Komponente auszudrücken, deren Molenbruch durch $(1 - x)$ vorgestellt wird, bedenken wir, daß der Druck von $(1 - x)$ Molen im Volum $v$ den nämlichen Wert haben wird, wie der Druck von einem Mole im Volum $v/(1 - x)$ und analoges gilt für die zweite Komponente: man kann also schreiben:

$$p_1 + \frac{a_1(1 - x)^2}{v^2} = \frac{Rt(1 - x)}{v - b_1(1 - x)} \quad \text{und} \quad p_2 + \frac{a_2 x^2}{v^2} = \frac{Rtx}{v - b_2 x}.$$

Hieraus läßt sich die Differenz $p - ($ [illegible] $+ p_2)$, welche die Abweichung vom Gesetze darstellt, unmittelbar herleiten: [illegible] erhält dafür einen einfachen Ausdruck, indem für den Bruch $1/(v - b)$ [illegible]ernd folgende Umformung zugelassen wird:

$$\frac{1}{v - b} = \text{[illegible]} = \frac{1}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right),$$

und desgleichen für die analogen Brü[illegible] $b_1$ und $p_2$; diese Annäherung kommt darauf hinaus, daß der kubische Ch[illegible]der Zustandsgleichung, von welchem bekanntlich die Erklärung der Koe[illegible]scheinungen ganz abhängig ist, mit einem Schlage aufgegeben wird: die resultierende Formel hat also jedenfalls nur in großer Entfernung vom Kondensationsgebiet einigen Wert. Für die gesuchte Differenz ergibt sich nun sofort:

$$p - (p_1 + p_2) = 2\,\frac{Rtb_{12} - a_{12}}{v^2}\,x(1 - x).$$

Aus diesem Ausdruck ersehen wir 1., daß die Abweichung in hohem Maße von der Dichte abhängig, nämlich der zweiten Potenz der Dichte proportional ist; 2., daß dieselbe in symmetrischer Weise von der molaren Zusammensetzung $x$ abhängt, und also einen Maximalwert für $x = 1/2$ aufweisen wird, d. h. wenn die gemischten Stoffe gleiche Molekülzahl, oder bei normalem Drucke gleiches Volum haben; 3., daß das Vorzeichen vom Zeichen von $(Rtb_{12} - a_{12})$ abhängig ist; vergleicht man diesen Ausdruck mit der aus der Zustandsgleichung zu berechnenden Abweichung vom BOYLEschen Gesetze, so findet man die beiden Ausdrücke von derselben Größenordnung; der Einfluß der Temperatur ist auch in beiden Fällen analog: bei genügend hoher Temperatur ist obiger Ausdruck jedenfalls positiv, d. h. der Druck ist dann größer als die Summe der Partialdrucke, während unterhalb einer gewissen Temperatur die Abweichung das aus den besprochenen Versuchen sich ergebende Vorzeichen hat. Die beobachtete Umkehrung des Vorzeichens bei kleinem Volum ist mit der Formel allerdings in Widerspruch, was nach der oben gemachten Bemerkung über den Grad der Annäherung derselben nicht wundern kann. Einige der mit Gemischen von Kohlensäure und Chlormethyl erhaltenen Abweichungen sind in der nachfolgenden

belle zusammengestellt:[1] die von der Annäherungsformel geforderte Symmetrie bei großem Volum und hoher Temperatur genügend erfüllt.

DALTONS Gesetz, Gemische von Chlormethyl und Kohlensäure

| | | Abweichung $p_1 + p_2 - p$ | | |
|---|---|---|---|---|
| Volum | $x$ | 130° C. | 100° | 70° |
| 0,015 | 1/4 | 6,8 | (8,95) | (11,7) |
| | 1/2 | 9,9 | (11,9) | (13,2) |
| | 3/4 | 7,4 | 8,8 | (10,4) |
| 0,030 | 1/4 | 2,0 | 2,6 | (3,35) |
| | 1/2 | 3,2 | 3,7 | (4,10) |
| | 3/4 | 2,1 | 2,5 | (2,96) |
| 0,045 | 1/4 | 0,96 | 1,22 | (1,55) |
| | 1/2 | 1,52 | 1,78 | 1,95 |
| | 3/4 | 0,93 | 1,16 | 1,36 |
| 0,060 | 1/4 | 0,56 | 0,70 | 0,90 |
| | 1/2 | 0,89 | 1,04 | 1,14 |
| | 3/4 | 0,55 | 0,66 | 0,78 |

Um die Volumänderungen bei Mengung von Gasen mittels der Zustandsgleichung zu berechnen, führen wir die nämliche Annäherung wie oben ein, und erhalten dann folgende Gleichungen:

$$pv = Rt - \frac{1}{v}(a - bRt) \qquad pv_1 = Rt - \frac{1}{v_1}(a_1 - b_1 Rt)$$

$$pv_2 = Rt - \frac{1}{v_2}(a_2 - b_2 Rt).$$

Für die gesuchte Differenz $v - v_1(1 - x) - v_2 x$ ergibt sich dann zunächst:

$$p\{v - v_1(1 - x) - v_2 x\} = -\frac{1}{v}(a - bRt) + \frac{(1 - x)(a_1 - b_1 Rt)}{v_1} + \frac{x(a_2 - b_2 Rt)}{v_2};$$

schreibt man hierin weiter annäherungsweise: $pv = pv_1 = pv_2 = Rt$, so findet man leicht

$$v - v_1(1 - x) - v_2 x = x(1 - x)\left\{\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{Rt} - (b_1 + b_2 - 2b_{12})\right\}.$$

Aus dieser Gleichung ersehen wir 1., daß die Volumänderung unabhängig ist vom Druck, unter welchem die Mengung stattfindet; 2., die Abhängigkeit von $x$ ist die nämliche wie bei der Druckänderung, nämlich symmetrisch und ein Maximum für $x = 1/2$; 3., das Vorzeichen der Volumänderung hängt von dem Wert des Ausdrucks

$$\frac{a_1 + a_2 - 2a_{12}}{Rt} - (b_1 + b_2 - 2b_{12})$$

ab. Das zweite Glied dieses Ausdrucks $(b_1 + b_2 - 2b_{12})$ hat einen positiven Wert, wenigstens wenn man sich wie bei der Herleitung der Zustandsgleichung die Moleküle als Kugeln denkt: es ist dann nämlich nach der Formel auf p. 96

$$\sqrt[3]{b_{12}} = \frac{1}{2}\left(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right)$$

l. p. 417 (1893).

und deshalb $b_{12}$ größer als $\frac{1}{2}(b_1 + b_2)$; obwohl man an dieser Annahme nicht festzuhalten braucht, so zeigt sie wenigstens, daß wahrscheinlich im allgemeinen der Ausdruck einen kleinen positiven Wert haben wird, und in manchen Fällen gegen das erste Glied vernachlässigt werden darf. Was das erste Glied anbetrifft, wird dasselbe auch wohl nimmer einen besonders großen Wert aufweisen können, und wie wir schon oben sahen, wird die Volumänderung jedenfalls relativ klein bleiben, im Gegensatz zu der Abweichung vom DALTONschen Gesetze; vernachlässigen wir das zweite Glied, so hängt das Vorzeichen und die Größe der Volumänderung vom Ausdruck $(a_1 + a_2 - 2a_{12})$ ab. Je kleiner also die gegenseitige Attraktion der zwei Molekularten, um desto größer die Volumvergrößerung bei der Mengung unter konstantem Druck. Die oben (p. 101 ff.) mitgeteilten Beobachtungen zeigen, daß in fast allen bekannten Fällen $a_{12}$ kleiner als die halbe Summe von $a_1$ und $a_2$ gewesen sein muß. Die von der Formel geforderten Symmetrie nach $x$ und Unabhängigkeit von $p$ werden von den Beobachtungen nicht oder nur angenähert bestätigt, aber dieselben verschwinden auch aus der Formel, falls eine genauere Rechnung als die hier gegebene durchgeführt wird. Für weitere Betrachtungen verweisen wir auf die VAN DER WAALSsche Arbeit.

Aus den Abweichungen von den angenäherten Mischungsgesetzen können offenbar Beziehungen zwischen den Konstanten in der Zustandsgleichung hergeleitet werden: so hat VAN DER WAALS aus den Abweichungen vom DALTON'schen Gesetze bei Kohlensäure und Chlormethyl einen ungefähren Wert für $a_{12}$ hergeleitet, indem er für $b_{12}$ einen wahrscheinl[illegible]en Wert annahm, dessen Unsicherheit in diesem Falle den Wert von [illegible]ht wesentlich beeinträchtigen kann. Es ergaben sich folgende mittlere V[illegible]

Anziehungskonstante für Gemiscl[illegible] Kohlensäure und Chlormethyl

| $t$ | $a_{12}$ | $a_1$ [illegible]$H_3Cl$) | $a_2$ ($CO_2$) |
|---|---|---|---|
| 70° | 0,0110 | | |
| 100° | 0.0099 | | |
| 130° | 0,0090 | ± 0,0160 | ± 0,0070 |

Diese Zahlen zeigen wieder die Abnahme bei Temperaturerhöhung: auch genügen sie der oben erhaltenen Bedingung $a_{12} < \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$. Auf die Berechnung der Konstanten aus kritischen Größen kommen wir später zurück.

### Literatur über Daltons Gesetz.

1. J. DALTON, Manch. Phil. Soc. **5.** p. 535. 1802; GILB. Ann. **12.** p. 385; **15.** p. 21. 1803. — 2. W. HENRY, NICHOLSONS J. **8.** p. 297. 1804; GILB. Ann. **21.** p. 393. 1805. — 3. L. J. GAY LUSSAC, Ann. Chim. Phys (1) **95.** p. 314. 1815. — 4. G. MAGNUS, POGG. Ann. **38.** p. 488. 1836. — 5. V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) **15.** p. 129. 1845; Mém. de l'Ac. des Sc. **26.** p. 256, 722, 729. 1862. — 6. A. KRÖNIG, POGG. Ann. **123.** p. 299. 1864. — 7. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE, Compt. Rend. **83.** p. 333, 975. 1876. — 8. E.-H. AMAGAT, Ann. Chim. Phys. (5) **19.** p. 384. 1880; Compt. Rend. **127.** p. 88. 1898. — 9. TH. ANDREWS, Phil. Trans. **178.** p 45. 1887. — 10. G. GUGLIELMO und V. MUSINA, RIV. Sc. Industr. di Firenze. **19.** p. 186. 1887; Beibl. **12.** p. 464 1888. — 11. F. BRAUN, WIED. Ann. **34.** p. 943. 1888. — 12. M. MARGULES, Wien. Ber. **97.** p. 1399. 1888; **98.** p. 885. 1889. — 13. Fürst B. GALITZINE, WIED. Ann. **41.** p. 588. 1890. — 14. J. P. KUENEN, Arch. Néerl. **26.** p. 354. 1893. — 15. A. LEDUC, Compt. Rend. **126.** p. 128. 1898. — 16. P. SACERDOTE, Compt. Rend. **126.** p. 218, 338. 1898. — 17. D. BERTHELOT, Compt. Rend. **126.** p. 1703, 1857. 1898. — 18. J. E. VERSCHAFFELT, Dissertation. Leiden. 1899. — 19. J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität, II. Teil. 1900. — 20. N. QUINT, Dissertation. [illegible]dam. 1900.

## . Übereinstimmende Zustände: normale und anomale Gemische.

Bekanntlich hat VAN DER WAALS aus seiner Zustandsgleichung das Gesetz ›ereinstimmenden Zustände abgeleitet, nach dem die Zustandsgleichung für :offe genau die nämliche Form annehmen soll, wenn nur Druck, Volum emperatur in geeigneten Einheiten ausgedrückt werden: für diese Einheiten man am einfachsten die kritischen Größen. Später haben KAMERLINGH ;[1] und andere gezeigt, daß das nämliche Gesetz aus einer allgemeineren ssetzung gefolgert werden kann, nämlich aus der Hypothese, daß die verenen Stoffe mit Hinsicht auf ihre Molekularbewegungen als mechanisch 'örmige Systeme aufzufassen sind. Bei den experimentellen Untersuchungen lie Gültigkeit des Gesetzes hat sich herausgestellt, daß viele Stoffe, die sonten normalen Stoffe, dem Gesetze mit ziemlich großer Annäherung ge:n, daß es aber eine große Zahl Substanzen gibt, die anomalen Stoffe, : dem Gesetze gar nicht folgen.[2] Für diese Stoffe gilt also das Prinzip leichförmigkeit nicht und muß auch die Zustandsgleichung Abweichungen er WAALSschen Gleichung aufweisen, welche sich fundamental von den Abıngen bei normalen Stoffen unterscheiden. Die Erklärung des Verhaltens ano- Stoffe ergibt sich auf Grund des Gleichförmigkeitsprinzips unmittelbar: in den ılen Stoffen bilden sich bei größeren Dichtigkeiten, z. B. im flüssigen Zu- : und bisweilen schon im gewöhnlichen Dampfzustande, Molekülkomplexe, : sich als individuelle Moleküle verhalten, und dadurch wird die Gleich- keit offenbar gestört: diese Auffassung findet in Messungen über die aritätskonstanten normaler und anomaler Stoffe eine willkommene Beıng.[3]

Es fragt sich nun, wie Gemische sich dem nämlichen Gesetze gegenüber ten: stützt man sich auf die Zustandsgleichung, welche nach obigem bei Ge- ən eine ähnliche Gestalt hat wie bei einheitlichen Stoffen, so muß man ßen, daß Gemische auch dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände werden; geht man aber von dem Prinzip der Gleichförmigkeit aus, so ert die Sache zweifelhaft, da dasselbe nicht unmittelbar auf Gemische von Arten von Molekülen ausgedehnt werden kann. Die Prüfung der Gültigkeit rinzips muß also ganz auf experimentellem Wege geschehen, namentlich Vergleichung von Isothermen in homogenem Zustande: bei einheitlichen ı hat man sich für den nämlichen Zweck öfters der Kondensationsgrößen, es Dampfdruckes und der Dichtigkeiten von Dampf und Flüssigkeit, bedient, diese Methode versagt offenbar bei Gemischen, indem die Kondensation Gemisches nicht ausschließlich von dessen Zustandsgleichung, sondern auch ise von den Zustandsgleichungen benachbarter Gemische abhängt; bei Geen ist man also auf die Vergleichung der Isothermen im homogenen Zustande 'iesen und können überdies die kritischen Konstanten nicht in Verwendung ıen. Diese Vergleichung geschieht nun am einfachsten und vollständigsten der von RAVEAU[4] vorgeschlagenen Methode; dieselbe besteht darin, daß man er graphischen Darstellung der Isothermen anstatt der Größen $p$ und $v$ selbst Logarithmen als rechtwinkelige Koordinaten anwendet: eine Änderung der :iten, in denen die genannten Größen ausgedrückt sind, kommt auf dasselbe s, wie eine parallele Verschiebung des ganzen Isothermennetzes in der logaschen Figur und die Erfüllung des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände

---

[1] H. KAMERLINGH ONNES, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. **21.** (1881). — [2] S. YOUNG, Mag. (5) **37.** p. 1 (1894). — [3] R. v. EÖTVÖS, WIED. Ann. **27.** p. 448 (1886); W. RAM- J. SHIELDS, Z. Physik. Chem. **12.** p. 433 (1893). — [4] C. RAVEAU, Compt. Rend. p. 100 (1896).

wird sich also dann zeigen, daß es möglich sein wird, durch eine proble
schiebung die zwei fraglichen Netze zur vollständigen Deckung zu bringe
Weise, daß auch zwischen den Temperaturzahlen der sich deckenden Iso
ein konstantes Verhältnis besteht. Diese Methode ist von KAMERLINGH
und REINGANUM[1] auf die vom Verfasser angestellten Beobachtungen für
mische von Kohlensäure und Chlormethyl angewandt worden, und es zeigt
dabei gewisse unregelmäßige Abweichungen, welche eher auf Beobachtungs
als auf eine Nichterfüllung des Gesetzes hinwiesen; die Frage nach der Gü
des fraglichen Gesetzes in diesem Falle konnte also nicht endgültig beant
werden.

Eine ziemlich gute Übereinstimmung bei nicht zu kleinem Volu
dagegen nach derselben Methode von VERSCHAFFELT[2] für die von ihm unters
Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff erhalten und auch vor kurz
von KEESOM[3] für Gemische von Kohlensäure und Sauerstoff. Die von VERSCHA
untersuchten Gemische hatten eine molekulare Zusammensetzung von resp. 0,
0,0995 und 0,1990 an Wasserstoff und wurden mit reiner Kohlensäu
AMAGAT verglichen; wie die von VERSCHAFFELT mitgeteilte graphische Figu
ist die Koincidenz der Kurvennetze eine sehr gute, ausgenommen bei den kl
Volumen. Man verliere aber nicht aus dem Auge, daß die Gemische in d
Falle alle verhältnismäßig wenig von der einen Komponente, Wasserstoff, enth
diese Gemische sind auch für eine weitere Untersuchung des betreffenden G
standes wegen der enormen geforderten Drucke ungeeignet. Eine volls
Prüfung des Gesetzes bei mittleren Zusammensetzungen steht also noch
aus. KEESOM schließt aus seinen Beobachtungen, daß die Abweichunge
Gesetze bei Gemischen etwas größer sind als bei normalen einheitlichen S

### Berechnung der „einheitlichen" kritischen Konstanten.

In dem Falle, wo die Isothermennetze zur genügenden Deckung zu b
sind, soll man noch das Verhältnis zwischen korrespondierenden Temper
d. h. Temperaturen, deren Isothermen einander bedecken, bestimmen: dies
hältnis soll natürlich eine Konstante sein. Wird auch diese Konstanz b
so ist die Prüfung vollständig. Es können dann die „einheitlichen" kri
Temperaturen der Gemische und dann auch die anderen kritischen Größ
Hilfe der kritischen Größen der reinen Substanz unmittelbar berechnet w
für die erwähnten Gemische von Wasserstoff und Kohlensäure erhielt VERSCH
nach dieser Methode folgende Resultate für die kritischen Temperature
Drucke.

Gemische von Kohlensäure und Wasserstoff

| $x$ | einheitliche kritische Konstanten | | wirkliche kritische Konstanten | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $t$ | $p$ | $t_c$ | $t_c'$ | $p_c$ | $p_c'$ |
| 0 | 31,4 | 73,6 | | | | |
| 0,0494 | 14,5 | 68,1 | 27,1 | 27,5 | 91,85 | 87,4 |
| 0,0995 | 0,3 | 63,5 | 24,2 | 25,45 | 114,2 | 101 |
| 0,1990 | − 24,6 | 54,8 | ? | 22,8 | ? | 120 |
| 1 | − 240,8 | 15 | | | | |

In der Tabelle sind auch die wirklichen kritischen Größen aufgeno
worden; eine Vergleichung derselben mit den einheitlichen Konstanten zeig

[1] H. KAMERLINGH ONNES & M. REINGANUM, Commun. Leiden. No. 59 (19
[2] J. E. VERSCHAFFELT, Comm. Leiden. No. 65 (1900). — [3] W. H. KEESOM, Disse
Amsterdam. (1904).

innerhalb der Grenzkurve fallen, was auch immer der Fall sein muß ; bemerkenswert ist der enorme Unterschied zwischen den genannten ı bei diesen Gemischen: schon beim ersten Gemische ist der Unterschied nperaturen 13°, beim zweiten 25°, beim dritten sogar 47°; die einheitliche e Temperatur scheint sich wohl nicht genau, aber doch so ungefähr pro- al der Zusammensetzung zwischen den Temperaturen der Komponenten ern, während die wirkliche kritische Temperatur, sowohl erste wie zweite, r äußerst langsam ändert. Was die kritischen Drucke anbetrifft, so nimmt heitliche kritische Druck regelmäßig ab,[1] während die wirklich beobachteten sehr schnell ansteigen und deshalb irgendwo ein sehr hohes Maximum en müssen. Die charakteristische Gestalt der wirklichen kritischen hängt also offenbar fast gar nicht von den Konstanten $a$ und $b$, welche heitlichen Gemischen wie bei reinen Stoffen die kritischen Konstanten be- ı, ab, sondern vielmehr von dem Unterschiede zwischen den Zusammen- en von Flüssigkeit und Dampf; ähnliches, wie bei diesen Gemischen ge- wurde, wird immer zu erwarten sein, wo die zwei Phasen sich stark ıeiden, wie bei Substanzen, deren kritische Temperaturen weit auseinander Bei Stoffen von nicht sehr verschiedener kritischer Temperatur dagegen ın gewöhnlich kleine Unterschiede zwischen den Gehalten von Flüssigkeit ımpf erwarten und dann auch eine einheitliche kritische Kurve, welche · wirklichen kritischen Kurve eine gewisse Übereinstimmung zeigen wird: :he Gemische kommen wir bald zu sprechen.

Jach dem obigen muß es also als äußerst wahrscheinlich betrachtet werden, Gemische gibt, welche das Gesetz der übereinstimmenden Zustände mit : nämlichen Genauigkeit erfüllen, wie einheitliche Stoffe, und deshalb als : Gemische zu bezeichnen sind. Normalität bei Gemischen schließt erstens ität der Komponenten ein, aber außerdem soll auch keine Assoziation n den Molekülen der zwei Stoffe miteinander stattfinden; es ist wohl ıeinlich, daß eine solche Assoziation vorkommt, aber man hat noch fast perimentelles Material zur Prüfung dieser Möglichkeit: man braucht dazu nungen, welche auf Abnormität bei Gemischen hinweisen, deren Kompo- normale Stoffe sind; wie wir noch weiter unten sehen werden, ist es nicht ohne ausführliche Isothermenbestimmungen zwischen Assoziation und großer aren Anziehung ($a_{12}$) zu unterscheiden. In einer gegenseitigen Assoziation Arten von Molekülen könnte man vielleicht eine Annäherung an chemische g erblicken.[2]

## ). Konstruktion der $\psi$-Fläche nach Beobachtungen.

ind einmal für einen Satz von Gemischen zweier gegebenen Stoffe voll- e Isothermenbestimmungen ausgeführt, so kann nach thermodynamischen en das ganze Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht a priori abgeleitet werden: ›en das schon früher (p. 37, 43) auseinander gesetzt. Aus den Beob- ;en denke man sich durch Integration die $\zeta$-Funktion, oder falls eine ısgleichung vorliegt, einfacher wegen der Gestalt derselben die $\psi$-Funktion, f p. 99, hergeleitet, und dann mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingungen 31) die koexistierenden Phasen bestimmt: in der Praxis kann diese Be- ng nur graphisch durchgeführt werden, und dies geschieht wohl am ein- ı, indem die $\zeta$- oder $\psi$-Flächen konstruiert und dann Tangentiallinien, 'angentialebenen angelegt werden. KAMERLINGH ONNES[3] hat eine der- Konstruktion der $\psi$-Fläche für Gemische von Kohlensäure und Chlor-

---

Für weitere Rechnungen vergl. VERSCHAFFELTS zitierte Arbeiten. — [2] Auf Versuche, ›tz auf koexistierende Flüssigkeiten anzuwenden, kommen wir im VI. Abschnitt noch ıurück. — [3] H. KAMERLINGH ONNES, Commun. Leiden. No. 59 (1900).

methyl nach den Messungen des Verfassers ausgeführt, und eine spezielle Untersuchung wurde der Gestalt der Fläche in der Nähe des Faltenpunktes gewidmet. Für die Untersuchung standen die vom Verfasser berechneten Isothermen in der von CLAUSIUS angenommenen Gestalt zur Verfügung. Aus diesen Gleichungen wurden zunächst die $\psi v (x =$ konstant)-Kurven für die verschiedenen Gemische bei der gewählten Temperatur durch Integration (p. 43) berechnet und graphisch dargestellt, und dann daraus die $\psi x (v =$ konstant)-Kurven konstruiert; die Fläche selbst konnte nun nach diesen Schnittkurven modelliert werden.[1] Die Konnodalkurve mit den koexistierenden Phasen ergab sich unmittelbar, indem eine durch Ruß geschwärzte Glasplatte über die Falte hingerollt wurde; überdies wurden besondere Kurven auf der Fläche auf geometrischem Wege gefunden, namentlich die Druckkurven $\left(p = -\frac{\partial \psi}{\partial v} = \text{konstant}\right)$, die Substitutionskurven $\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} = \text{konstant}\right)$ und die Potentialkurven $\left(\psi - v\frac{\partial \psi}{\partial v} - x\frac{\partial \psi}{\partial x} = \text{konstant}\right)$ und deren Projektionen auf die $vx$-Fläche; es ergaben s[illegible] in [illegible] Weise sehr interessante Diagramme, für welche auf die Abhandlungen [illegible] wiesen werden soll. So wichtig dieser Versuch auch sei, um in einem [illegible] Falle zu bestimmen, wie die $\psi$-Fläche wirklich aussehen möge, so könnte [illegible] äche, was die koexistierenden Phasen anbetrifft, doch höchstens zur Best[illegible] experimenteller Daten dienen und nimmer die direkte Messung der K[illegible]nzgrößen ersetzen. Die beschriebene Methode erwies sich in der Praxis als etwas unsicher: die kleinsten Abweichungen auf der Fläche hatten einen [illegible]hältnism[illegible] großen Einfluß auf die Gestalt der Konnodalkurve; es wurde d[illegible] v[illegible]NES noch eine andere Methode ausgearbeitet, nach der nur von [illegible] r[illegible]en Gebrauch gemacht wurde. Abgesehen falls sogar diese Unsicherheit ga[illegible]en wäre, würde die Methode noch keine sicheren Resultate zu gebe[illegible]sein wegen der enormen Interpolation zwischen Dampf- und Flüssigkei[illegible] welche sie offenbar erfordert: hierauf wurde schon früher hingewiesen (p. [illegible]

## E. Bestimmung der kritischen Grössen: Gemische mit einem Maximum oder Minimum im Dampfdruck oder in der kritischen Temperatur.[3]

Die Anwendung der Zustandsgleichung zur Bestimmung der kritischen Größen im allgemeinen Falle ist ein Teil der oben besprochenen allgemeinen Untersuchung der Koexistenzerscheinungen; in besonderen Fällen kann man dieser höchst verwickelten Methode entbehren und doch angenähert korrekte Ausdrücke für die kritischen Größen aus der Gleichung herleiten: namentlich gilt dies bei Gemischen, für welche die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf nur wenig verschieden ist. Für ein Maximum- oder Minimumgemisch ist diese Bedingung genau erfüllt, und man darf daher erwarten, daß in Fällen, wo ein Maximum im Dampfdruck sich vorfindet, auch für die übrigen Gemische derselben zwei Stoffe die Gehalte der Phasen nicht zu weit auseinander laufen werden; es ist wenigstens der Mühe wert, zu versuchen, auf welche Konsequenzen man geführt wird, falls angenommen wird, daß für alle Gemische zweier bestimmten Komponenten die Phasen die gleiche Zusammensetzung haben. Haben Flüssigkeit und Dampf angenähert gleiche Zusammensetzung, so kondensieren sie sich ohne große Druckerhöhung, und es wird dann auch der kritische Punkt denselben Charakter tragen wie bei einheitlichen Stoffen. Die Erscheinungen bei Gemischen von Äthan und

---

[1] Für die Abbildung dieser Fläche, s. Figur 10. — [2] Diese sind die nämlichen Kurven, welche früher (p. 73) zum Studium des Einflusses der Schwere gedient haben. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. Teil, p. 112 ff. 1900.

stoffoxydul und ähnlichen Gemischen bestätigen dies, wie wir früher sahen, ommen: die vollständige Kondensation erforderte fast keine Druckerhöhung, die charakteristischen kritischen Erscheinungen für Gemische waren fast nicht rkennen (p. 84). Wir dürfen deshalb schließen, daß die kritischen Größen, ›ntlich Temperatur und Druck, den nämlichen Bedingungen unterliegen müssen bei einheitlichen Stoffen und daß dieselben den aus der Zustandsgleichung ergebenden einfachen Formeln,

$$t_k = \frac{8}{27}\,273\,\frac{a}{b} \text{ und } p_k = \frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2},$$

gen werden. Um diesen Schluß zu prüfen, berechnet man am besten den : von $a_{12}$ mittels der kritischen Größen des Maximumgemisches (in der : 34 Punkt $B$): aus diesen Größen ergeben sich nämlich die $a$ und $b$ für das ffende Gemisch und dann mittels der quadratischen Formeln (1) und (2) auf ; und 96 $a_{12}$ und $b_{12}$ (Tabelle a). Mit Hilfe dieser Konstanten lassen sich

a) Anziehungs- und Volumkonstanten

| | $t_k$ | $p_k$ | $a \times 10^5$ | $b \times 10^5$ | $a_{12} \times 10^5$ | $b_{12} \times 10^5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ı . . . . . . . . | 305 | 48,8 | 1078 | 286 | | |
| ›xydul . . . . . . | 309 | 71,9 | 753 | 197 | | |
| ›nsäure . . . . . | 304,1 | 73,26 | 714 | 190 | | |
| len . . . . . . . . | 308,25 | 61,02 | 881 | 231 | | |
| + $N_2O$ ($x$ = 0,82) . | 302,8 | 65,3 | 795 | 212 | 859 | 239 |
| + $CO_2$ ($x$ = 0,70). . | 291,8 | 61,3 | 786 | 218 | 808 | 236 |
| + $C_2H_2$ ($x$ = 0,49) . | 293,0 | 54,7 | 887 | 245 | 789 | 230 |

nach den Formeln die einheitlichen kritischen Größen für die übrigen Ge- ıe berechnen: dieselben sollen nach der Theorie unterhalb der wirklichen chen Größen fallen und im jetzigen Falle nur wenig von denselben abweichen. teilen in der Tabelle b) die Ergebnisse für drei derartige vom Verfasser[1]

Vergleichung zwischen einheitlicher und wirklicher kritischer Kurve

| $x$ | $273\,\frac{8}{27}\,\frac{a}{b}$ | $t_c$ | $\frac{1}{27}\,\frac{a}{b^2}$ | $p_c$ |
|---|---|---|---|---|
| **Äthan und Stickoxydul** | | | | |
| 0,24 | 300,5 | 300,85 | 52,2 | 52,55 |
| 0,45 | 298,7 | 299,05 | 55,8 | 56,1 |
| 0,57 | 299 0 | 299,05 | 58,5 | 58,4 |
| 0,82 | 302,8 | 302,8 | 65,4 | 65,3 |
| **Äthan und Kohlensäure** | | | | |
| 0,50 | 290,8 | 290,88 | 56,3 | 57,2 |
| 0,57 | 290,7 | 290,62 | 57,9 | 58,4 |
| 0,70 | 291,8 | 291,8 | 61,3 | 61,3 |
| 0,85 | 296,1 | 296,4 | 66,55 | 66,52 |
| **Äthan und Acetylen** | | | | |
| 0,32 | 294,8 | 296,75 | 52,8 | 52,3 |
| 0,39 | 293,6 | 293,8 | 53,6 | 53,5 |
| 0,49 | 293,0 | 293,0 | 54,8 | 54,9 |
| 0,59 | 293,1 | 294,15 | 56,0 | 55,1 |
| 0,73 | 296,7 | 296,8 | 57,9 | 55,3 |

[1] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) **40**. p. 173 (1895); **44**. p. 174 (1897).

untersuchte Gemische mit; die Unterschiede zwischen berechneten und beobachteten kritischen Größen sind immer klein, und wo sie die Größe der Beobachtungsfehler übersteigen, haben sie das zu erwartende Vorzeichen, ausgenommen bei Acetylen in dem Drucke: diese Ausnahme ist wahrscheinlich durch Verunreinigungen dieses Gases bedingt. Die einheitliche kritische Kurve fällt also bei diesen Gemischen mit der experimentellen nahe zusammen. Das nämliche gilt für die von QUINT[1] untersuchten Gemische von Äthan und Salzsäure, aber er hat die diesbezüglichen Rechnungen in etwas anderer Weise geführt.

**Bedingung für das Bestehen eines Minimums in der kritischen Temperatur.**[2]

Das schon oben erwähnte Minimum in der wirklichen kritischen Kurve zeigt sich also auch in der einheitlichen kritischen Kurve: ein solches Minimum erfordert nach der Bedeutung von kritischer Temperatur ein Minimum im Ausdrucke $\frac{a_x}{b_x}$; die Bedingungen dafür ergeben sich aus der Gleichung $\frac{d\frac{a_x}{b_x}}{dx} = 0$ oder $b_x da_x - a_x db_x = 0$. Führt man die erforderlichen Differentiationen von $a_x$ und $b_x$ aus, so ergibt sich nachfolgende Gleichung:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \left\{\frac{a_{12}b_2}{a_1 b_1} - \frac{a_2 b_{12}}{a_1 b_1}\right\} + \frac{x}{1-x}\left\{\frac{b_2}{b_1} - \frac{a_2}{a_1}\right\} + \left\{\frac{b_{12}}{b_1} - \frac{a_{12}}{a_1}\right\} = 0$$

oder auch anders geschrieben:

$$\left(\frac{x}{1-x}\right)^2 \frac{1}{b_1}\left\{\frac{a_{12}}{b_{12}} - \frac{a_2}{b_2}\right\} + \frac{x}{1-x}\,\frac{1}{\text{[illegible]}}\left\{\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}\right\} + \frac{1}{b_2}\left\{\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_{12}}{b_{12}}\right\} = 0.$$

Hierin stellt $\frac{x}{1-x}$ das Ve[illegible]s [illegible]mponenten vor und kann also nur positive Werte annehmen. [illegible] fr[illegible]n, unter welchen Bedingungen diese Gleichung eine oder zwei positive [illegible] besitzt; eine quadratische Gleichung kann bekanntlich nur positive Wurz[illegible]en, falls die drei Glieder nicht alle das nämliche Vorzeichen haben: es darf also der Wert von $\frac{a_{12}}{b_{12}}$ nicht zwischen denjenigen von $\frac{a_1}{b_1}$ und $\frac{a_2}{b_2}$ liegen. Für zwei positive Wurzeln ist erforderlich, daß das Zeichen des mittleren Gliedes das umgekehrte sei von denjenigen der beiden Endglieder, was aber weder für $\frac{a_1}{b_1} > \frac{a_{12}}{b_{12}} < \frac{a_2}{b_2}$ noch für $\frac{a_1}{b_1} < \frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_2}{b_2}$ der Fall ist: es gibt also nur höchstens eine positive Wurzel. Wir haben daher bewiesen, daß die Größe $\frac{a_x}{b_x}$ und daher die kritische Temperatur nur höchstens ein Maximum oder ein Minimum aufweist, ein Minimum, falls $\frac{a_1}{b_1} > \frac{a_{12}}{b_{12}} < \frac{a_2}{b_2}$ und ein Maximum, falls $\frac{a_1}{b_1} < \frac{a_{12}}{b_{12}} > \frac{a_2}{b_2}$.

Da der Wert von $b_{12}$ theoretisch, wenigstens größtenteils, von den Werten der Größen $b_1$ und $b_2$ abhängt, so ist $a_{12}$ die Größe, welche den Wert der Fraktion $a_{12}/b_{12}$ bestimmt: es folgt daraus, daß die Existenz des Minimums von der Kleinheit der gegenseitigen Attraktion der zwei Stoffe abhängt: sind die kritischen Temperaturen der zwei Komponenten erheblich verschieden, so braucht

---

[1] N. QUINT, Dissertation. Amsterdam (1900). p. 48 ff. — [2] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 20.

ein Minimum aufzutreten, sogar wenn die relative Attraktion verhältnismäßig ein ist: es soll nämlich die Fraktion nicht nur klein, sondern sogar kleiner als eide Fraktionen $a_1/b_1$ und $a_2/b_2$ sein. Berechnet man die Werte von $x$, für ie nach der Gleichung $\frac{d}{dx}\frac{a}{b} = 0$ das Minimum auftreten soll, so ergeben ich Zahlen, welche mit den beobachteten gut übereinstimmen (s. Tabelle).

Zusammensetzung in Maximum und Minimum

| | Minimum $a/b$ | Minimum $t_c$ (Punkt $A$) | Maximum Dampfdruck auf der kritischen Kurve | |
|---|---|---|---|---|
| | | | berechnet | beobachtet (Punkt $B$) |
| $C_2H_6 + N_2O$ | 0,48 | 0,50 | 0,99 | 0,80 |
| $C_2H_6 + CO_2$ | 0,52 | 0,55 | 0,90 | 0,70 |
| $C_2H_6 + C_2H_2$ | 0,50 | 0,47 | 0,64 | 0,49 |

**Bedingung für ein Maximum oder Minimum im Dampfdruck.**

Fragen wir ferner, welches nach der Zustandsgleichung die Bedingung sei für das Bestehen eines Maximum- oder Minimumdampfdrucks:[1] diese Bedingung führt, wie wir schon wissen, zur weiteren, daß $x_1 = x_2$. Die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den Phasen sind im allgemeinen die folgenden (p. 32):

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial v_1} = \frac{\partial \psi_2}{\partial v_2}, \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi_2}{\partial x_2}, \quad \psi_1 - v_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial v_1} - x_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_1} = \psi_2 - v_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial v_2} - x_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial x_2}.$$

Die erste Gleichung drückt die Gleichheit des Druckes in beiden Phasen aus; die dritte, da jetzt $x_1 = x_2$, vereinfacht sich auf die Gleichheit von $\psi + pv$, d. h. von $\zeta$, in den beiden Phasen wie für einheitliche Substanzen; diese beiden Gleichungen drücken also zusammen die früher ausführlich erläuterte Analogie zwischen diesen Gemischen und einheitlichen Substanzen aus. Die zweite Gleichung dagegen führt auf eine neue Bedingung zwischen den Konstanten der Zustandsgleichung: führt man die Differentiation nach $x$ aus, so ergibt sich:

$$\frac{Rt}{v_1 - b_1}\frac{db_{x_1}}{dx_1} - \frac{1}{v_1}\frac{da_{x_1}}{dx_1} = \frac{Rt}{v_2 - b_2}\frac{db_{x_2}}{dx_2} - \frac{1}{v_2}\frac{da_{x_2}}{dx_2}$$

und daraus nach einigen einfachen Umformungen wegen $x_1 = x_2$ und deshalb $a_{x_1} = a_{x_2}$ und $b_{x_1} = b_{x_2}$:

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx}.$$

Wir können diese Gleichung nun erstens bei niedriger Temperatur anwenden, d. h. weit unterhalb der kritischen Temperatur; in diesem Falle darf $1/v_2$ vernachlässigt werden, da das Dampfvolum $v_2$ groß ist im Verhältnis zum Flüssigkeitsvolum $v_1$; überdies setzen wir $v_1 = b$, was nach der Bedeutung von $b$ als Grenzvolum in roher Annäherung erlaubt sein dürfte; es ergibt sich dann:

$$\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dx}\frac{a}{b} = 0.$$

Es muß also nach der Zustandsgleichung ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes, wo ein solches besteht, bei niedriger Temperatur einem Gemische

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 20.

zugehören, für welches auch $a/b$ einen maximalen oder minimalen Wert besitzt, also die nämliche Bedingung wie für ein Maximum oder Minimum in der kritischen Temperatur (siehe oben). Erstens ergibt sich daraus, daß es nur einen Wert zwischen $x = 0$ und $x = 1$ gibt, welcher dieser Bedingung genügt; diese Regel wird von den Beobachtungen bestätigt: immer findet man nur entweder ein Maximum oder Minimum: die einzige Ausnahme, welche sich bisher ergeben hat, ist nach Beobachtungen von CAUBET[1] der Fall von $SO_2$ und $CH_3Cl$: diese Gemische sollen sowohl ein Maximum wie ein Minimum besitzen; die Unterschiede in den Dampfdrucken sind aber in diesem Falle besonders klein, und die kleinen Unregelmäßigkeiten, welche immer in dergleichen äußerst schwer Beobachtungen zu befürchten sind und, wie die CAUBETschen Versuche selbst zeigen, auch dort sich fühlbar gemacht haben, können vielleicht das erwähnte Resultat herbeigeführt haben.[2] Die Theorie ist aber selbst so unsicher, daß die Möglichkeit einer solchen Kombination nicht als absolut ausgeschlossen zu betrachten ist.

Aus der Identität der beiden Bedingungen, für Maximum-Druck und Minimum-kritische Temperatur, folgt weiter, daß das nämliche Gemisch, welches bei niedriger Temperatur einen maximalen Dampfdruck aufweist, zugleich eine minimale kritische Temperatur zeigen wird: es muß sich deshalb das Maximum nach einem anderen Gemisch verschoben haben; fragen wir also zunächst, welches nach der Zustandsgleichung die Bedingung für das Maximum in der kritischen Gegend sei. Wenden wir dazu die obige allgemeine Gleichung an (p. 113); es ist darin jetzt $v_1 = v_2 = 3b$ zu setzen und die Bedingung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\frac{2}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = \frac{1}{a}\frac{da}{dx} \quad \text{oder} \quad \frac{2}{3}\frac{b}{a}\frac{d}{dx}\frac{a}{b} = -\frac{1}{3}\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = -\frac{1}{2}\frac{1}{a}\frac{da}{dx}.$$

Es gehört also offenbar das Maximum in dem kritischen Gebiet einem anderen Gemische zu als bei niedriger Temperatur, und die Gleichung zeigt auch, nach welcher Seite dasselbe sich bewegt haben muß; wir haben oben $x$ derart gewählt, daß $a$ und $b$ für $x = 0$ größer sind als für $x = 1$: eine Zeichenänderung für $\frac{db}{dx}$ zwischen $x = 0$ und $x = 1$ ist jedenfalls unwahrscheinlich, da $b_{12}$ zwischen $b_1$ und $b_2$ liegt; für $a$ ist eine solche Änderung des Vorzeichens nicht ausgeschlossen, aber die Bedingung zeigt, daß im Maximum die beiden Vorzeichen jedenfalls die gleichen sein müssen: sonst gäbe es keine Lösung der Gleichung, was einfach sagen will, daß das Maximum bei $x = 0$ oder $= 1$ verschwunden sein muß. Wir müssen deshalb annehmen, daß $\frac{da}{dx}$ und $\frac{db}{dx}$ beide negativ sind: es gehört also jetzt das Maximum einem Gemische zu, für welches $\frac{d}{dx}\frac{a}{b} > 0$, d. h. für welches die kritische Temperatur mit zunehmendem $x$ zunimmt, oder einem Gemische zwischen $A$ und $C_b$ (Figur 34), was auch mit den Beobachtungen übereinstimmt, da $B$ zwischen den genannten Punkten gefunden wurde. Im allgemeinen kann man also sagen, daß das Maximum bei Temperaturerhöhung sich nach der Seite der Komponente mit den kleinsten Werten von $a$ und $b$ bewegt. Die nach der Formel für die oben betrachteten Gemische berechneten Werte von $x$ im Punkte $B$ stimmen jedoch nicht mit den beobachteten Gehalten überein, wie aus der Tabelle auf p. 113, zu ersehen ist: da die Veränderlichkeit der Konstanten $a$ und $b$ nur einen kleinen Einfluß haben kann, muß diese Nichtübereinstimmung der Ungenauigkeit der Gleichung $v_x = 3b$ zugeschrieben werden.

[1] F. CAUBET, Z. Physik. Chem. 40. p. 257 (1902). — [2] J. P. KUENEN, Z. Physik. Chem. 41. p. 43 (1902).

Was die Richtung der Maximum-Kurve in ihrem letzten Punkte bei $B$ anbetrifft, so scheint dieselbe bei den vorliegenden Versuchen dem empirischen Gesetze: $\frac{t}{p}\frac{dp}{dt} = 7$ zu genügen: dieses empirische Gesetz wurde von VAN DER WAALS [1] bei seinen bekannten Rechnungen betreffs der übereinstimmenden Zustände bei einheitlichen Substanzen aufgefunden, und es kann daher nicht wundern, daß es sich auch für Maximum- und Minimumgemische im kritischen Punkte bestätigen sollte.

Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß das Maximum die eine Komponente hätte erreichen und dann auch hätte verschwinden können: dieser Fall ist aber noch nicht beobachtet worden.

Das Gesetz, nach dem die Zusammensetzung des Maximumgemisches bei niedriger Temperatur angenähert dieselbe ist, wie die Zusammensetzung des Gemisches minimaler kritischer Temperatur, hat sich für Kohlensäure und Äthan bestätigt gefunden:[2] das Minimum gehört dem Gemische $x = 0{,}55$ zu; es wurde nun bei einer Temperatur von $-50^0$ ein Gemisch dieser Substanzen aus einem kleinen Gefäß in ein zweites überdestilliert und dann wieder zurück ins erste, usw., und jedesmal eine Portion des Destillats aufgefangen und analysiert; es ergab sich, daß die Zusammensetzung desselben sich allmählich dem Grenzwerte $x = 0{,}55$ näherte: die zwei letzten Analysen ergaben 0,58 und 0,56; auch der Druck erhöhte sich allmählich von dem anfänglichen Wert von 7,8 Atmosphären bei der ersten Destillation bis auf einen konstanten Endwert von 8,6: diese Erscheinungen sind alle mit der Existenz eines Maximumgemisches von einem Gehalte $x = 0{,}55$ in völliger Übereinstimmung; bei der Betrachtung der Destillationserscheinungen wird sich dies noch näher ergeben.

### Bemerkung.

Ganz unabhängig von jeder Theorie kann noch die Bemerkung gemacht werden, daß ein maximaler oder minimaler Dampfdruck dort zu erwarten sei, wo die Dampfdrucke der beiden reinen Komponenten gleich groß sind: es müssen dann nämlich die Gemischdrucke notwendig außerhalb der Komponentendrucke fallen. Beim Auffinden von Substanzenpaaren mit Maximum oder Minimum kann diese Bemerkung von Nutzen sein. Auch dann, wenn die Dampfdrucke bei der gewählten Temperatur nicht genau übereinstimmen, und speziell falls die Dampfdruckkurven sich bei irgend einer anderen Temperatur schneiden, wird sich gewöhnlich doch ein Maximum oder Minimum zeigen.[3] Nach der Theorie der übereinstimmenden Zustände kann eine solche Durchschneidung nur bei abnormen, assoziierenden Stoffen stattfinden: daraus ergibt sich schon ein gewisser Zusammenhang zwischen Abnormität und der fraglichen Erscheinung. In den nächsten Paragraphen wird sich aber auf mehr direktem Wege zeigen, wie Abnormität vielfach einen maximalen Dampfdruck in Gemischen hervorrufen kann. Daß Abnormität keine notwendige Bedingung für das Auftreten dieser Eigenschaft sei, erhellt schon aus den oben besprochenen Kombinationen von normalen Stoffen mit maximalem Dampfdrucke.

### Abweichende Gemische. Propylalkohol und Wasser.

Wurde oben eine genügende Übereinstimmung mit der Theorie erhalten, so war das bei anderen Gemischen nicht der Fall: für Gemische von Propylalkohol und Wasser, welche bekanntlich nach KONOWALOW beim Siedepunkt einen maxi-

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität I. p. 157 ff. — [2] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) 4. p. 124 (1902). — [3] Diese Regel ist von W. D. BANCROFT (Phase RULE. p. 119. 1897) und dessen Schüler J. H. PETTIT (J. phys. Chem. 3. p. 349 [1899]) angewandt worden.

malen Dampfdruck haben, wurde gefunden,[1] daß das Maximum im kritischen Gebiete noch besteht, aber daß die kritische Temperatur kein Minimum aufweist; hier scheint also ein Widerspruch zwischen Theorie und Experiment zu bestehen. Diese Abweichung kann aber mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Abnormität von Wasser und Propylalkohol im flüssigen Zustande zurückgeführt werden: man kann sich nämlich das Auftreten eines Maximums im Dampfdruck auch ohne kleinen Wert von $a_{12}$ folgenderweise aus der genannten Abnormität erklären: die Assoziation einer Flüssigkeit zeigt sich unter anderem in relativ niedrigen Dampfdrucken, wie sich bei Vergleichen mit normalen Substanzen nach dem Prinzip der übereinstimmenden Zustände ergeben hat; es folgt daraus aber sofort, daß die Gemische abnormer Stoffe relativ hohe Dampfdrucke, casu quo ein Maximum aufweisen müssen: fügt man z. B. zu Propylalkohol eine kleine Menge Wasser hinzu, so wird der Beitrag der Wassermoleküle zum Dampfdrucke normal sein oder wenigstens viel größer als bei reinem Wasser, da die Assoziation der Wassermoleküle in der anfangs verdünnten Wasserlösung geringer sein wird als in reinem Wasser; aus derselben Ursache muß auch der Anteil der Alkoholmoleküle etwas zunehmen und beiden Ursachen zufolge muß der Dampfdruck des Gemisches relativ hoch erscheinen; in besonderen Fällen muß also offenbar ein Maximum zum Vorschein kommen können. Betrachten wir nun aber die Verhältnisse beim kritischen Punkte des Alkohols: derselbe ist hier fast vollständig normal, während die Dampfdrucke des Wassers noch relativ niedrig sind: das Maximum kann also noch bestehen, aber es gibt keinen Grund, weshalb man eine Abnahme der kritischen Temperatur durch Addition von Wasser erwarten sollte; das würde nur der Fall sein können, falls die kritischen Temperaturen der Komponenten, namen[illegible]h des Wassers, einer großen Abnormität bei diesen Temperaturen auf [illegible] viel höher wären als für normale Wasser- und Propylalkoholmolek[illegible]s ist nicht der Fall. Die Erscheinungen bei diesen Gemischen [illegible] also vollständig aus der Abnormität der Komponenten, und weisen, [illegible] betrachtet, gar nicht auf eine kleine gegenseitige Attraktionskonstante. Da[illegible]aglichen Stoffe einander doch wahrscheinlich nicht stark anziehen, geht a[illegible] bemerkenswerten Wärmeabsorption bei der Mengung der Flüssigkeiten hervor, obgleich letztere mit Volumkontraktion verbunden ist: auf den Verband dieser beiden Erscheinungen kommen wir noch zurück.

Der Einfluß einer Temperaturerhöhung auf das Maximum in den Dampfdrucken von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen ist noch nicht untersucht worden, und gleiches gilt für eine große Anzahl von anderen Maximumgemischen.

### Minimumdampfdruck. Salzsäure und Methyläther.[2]

Ähnliche Gesetze, wie für einen maximalen Dampfdruck und minimale kritische Temperatur, gelten nach der Theorie für einen Minimumdampfdruck und eine maximale kritische Temperatur: es soll wieder das nämliche Gemisch, welches bei niedriger Temperatur einen kleinen Dampfdruck aufweist, eine höchste kritische Temperatur besitzen, und das Minimum soll bei Temperaturerhöhung nach der Komponente mit den größten Werten von $a$ und $b$ sich bewegen, casu quo bei derselben verschwinden. Die Erscheinung wäre auf eine abnorm hohe gegenseitige Anziehung ($a_{12}$) zurückzuführen, genau wie die umgekehrte Erscheinung auf einen kleinen Wert dieser Konstante. Die Bewegung des Minimumdrucks wurde von ROSCOE[3] und anderen bei niedrigen Drucken in verschiedenen Fällen schon längst bemerkt und gemessen; für eine vollständige Untersuchung

[1] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) **4.** p. 117 (1902). — [2] J. P. KUENEN, Z. Physik. Chem. **37.** p. 485 (1901). — [3] H. E. ROSCOE, LIEB. Ann. **112.** p. 327 (1859); **116.** p. 203 (1860).

bis an den kritischen Punkt gibt es, wie schon früher bemerkt wurde, nur sehr wenig Material und die einzigen vorliegenden Versuche sind wegen der auftretenden chemischen Wirkungen für die Prüfung der quantitativen Gesetze ganz ungenügend. Die Ergebnisse bei Salzsäure und Methyläther sind, soweit sie Vertrauen verdienen, mit der Theorie wenigstens nicht in Widerspruch (Figur 38, p. 91); doch liegt auch hier wahrscheinlich ein verwickelter Fall vor, wo gegenseitige Assoziation der zwei Stoffe besteht, welche bei höherer Temperatur in chemische Wirkung übergeht: daß dem so ist, geht aus der erheblichen Volumkontraktion und Wärmeentwickelung hervor, welche diese Substanzen bei der Mischung, sogar im Dampfzustande, nach den Versuchen von FRIEDEL[1] zeigen: zwischen Assoziation und hoher Attraktion könnte jedoch nur auf Grund von ausführlichen Isothermenbestimmungen endgültig unterschieden werden, und solche Bestimmungen stehen zurzeit noch aus.

### Chloroform und Aceton.[2]

Das Minimum des Dampfdrucks bei Chloroform und Aceton folgt einem ganz anderen Gesetze: es verschiebt sich bei Temperaturerhöhung so rasch nach der Acetonseite, daß es in der kritischen Gegend verschwunden ist: überdies besitzen diese Gemische keine maximale kritische Temperatur. Der Widerspruch mit der Theorie, welcher sich hier ergibt, kann gehoben werden, indem angenommen wird, daß bei hoher Temperatur keine abnorm hohe Attraktion $a_{12}$ besteht, daß aber dieselbe bei Temperaturerniedrigung allmählich in abnormem Grade zunimmt; für eine solche abnorme Attraktionserhöhung gibt die Zustandsgleichung keinen Anhaltspunkt: dieselbe könnte aber möglicherweise auf gegenseitige Assoziation zurückgeführt werden. In der Tat würden die niedrigen Dampfdrucke bei gewöhnlicher Temperatur dadurch erklärt sein; die Assoziation hat ja bei einheitlichen Stoffen ebenfalls abnorme Erniedrigung des Dampfdruckes bei niedriger Temperatur zur Folge. Die Hypothese wird jedoch nicht von dem Werte der Kapillaritätskonstante bestätigt: nach Analogie mit dem Einfluß von Assoziation bei einheitlichen Substanzen dürfte man einen relativ kleinen Wert jener Konstante erwarten, wegen der Abnahme der Zahl der Moleküle; das ist nach Messungen von WHATMOUGH[3] nicht der Fall.

Die relative Seltenheit der Erscheinung zeigt, daß gewöhnlich der relativen Anziehungskonstante ein kleiner Wert zukommt; VAN DER WAALS hat die Meinung ausgesprochen, daß die Erscheinung nur bei abnormen Stoffen vorkommt und daß $a_{12}$ bei normalen Stoffen nimmer einen genügend großen Wert besitzt. Mit dieser Meinung streitet jedoch z. B. der nachher entdeckte Fall bei Chloroform und Aceton. Es könnte das Minimum bei diesen Stoffen doch wohl nicht aus der jedenfalls geringen Abnormität von Aceton zu erklären sein. Es ist jedoch möglich, daß eine so hohe gegenseitige Anziehung gewöhnlich oder sogar immer gegenseitige Assoziation der beiden Molekularten, also Abnormität des Gemisches, wenigstens bei niedriger Temperatur, herbeiführt.

## F. Dampfdruck als Funktion der Zusammensetzung.

Wir werden von jetzt an nur solche Fälle betrachten, wo die Gemische bei so niedrigen Temperaturen und deshalb unter so geringen Drucken sich befinden, daß die Dampfphase als ideales Gas betrachtet werden darf: diese Bedingung ist gewiß meistens beim Siedepunkt unter normalem Drucke und unterhalb desselben mit genügender Annäherung erfüllt. Die Vereinfachungen, welche

[1] C. FRIEDEL, Compt. Rend. **81.** p. 152 (1875). — [2] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) **4.** p. 121 (1902). — [3] W. H. WHATMOUGH, Z. Physik. Chem. **39.** p. 129 (1902).

diese Bedingung in die Formeln einführt, sind im theoretischen Teile (p. 46, 47) schon erledigt worden: die in diesem Falle gültigen Gleichungen sind folgende:

$$\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} \tag{1}$$

$$p = p_a(1-x_1) e^{\mu_1 - x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \mu_{1a}} + p_b x_1 e^{\mu_1 + (1-x_1)\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \mu_{1b}} \tag{2}$$

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)} \tag{3}$$

[illegible] Gleichung drückt den Zusammenhang zwischen den Gehalten des [illegible]pfes und der Flüssigkeit aus, die zweite gibt die Abhängigkeit des Dampfdruckes wie auch der Teildrucke von der Zusammensetzung der Flüssigkeit an und enthält den Dampfgehalt gar nicht. [illegible]e letzte Gleichung bezieht sich auf den Dampfgehalt.

**Be[illegible]on $\mu$.**

In den beiden ersteren Gleichungen [illegible]ritt die Größe $\mu_1$ auf: dieselbe ist als bekannt anzusehen, falls der Zusammen[illegible]ang zwischen Druck und Volum für die homogenen Gemische, d. h. die Zustandsgleichung gegeben ist; es ist nämlich:

$$Rt\mu = -\int p\,dv + pv.$$

Da dieser Ausdruck sich [illegible]ie flüssige Phase bezieht, ist die fragliche Gleichung nicht mit [illegible]it anzugeben.

Man kann d[illegible]den Problems folgenderweise noch etwas näher kommen.[1] [illegible]elche mit dem Index 1 angedeutet ist, ist eine solche, welche [illegible]en Temperatur mit einem Dampfe koexistiert. Verhielte sich das [illegible]eine einheitliche Substanz, so würde es, wie wir früher in mehrfacher Weise [illegible]n haben, mit einem Dampfe gleicher Zusammensetzung koexistieren können[illegible] der Koexistenzdruck $p'$ in diesem Falle würde etwas niedriger ausfallen als [illegible]er wirkliche Gleichgewichtsdruck $p$ (Figur 15). Nun ist aber der Zustand der Flüssigkeit von dem Drucke nur in geringem Maße abhängig und wir dürfen daher die Größe $\mu$ ohne erheblichen Fehler auf diese mit einem Dampfe gleicher Zusammensetzung koexistierende Flüssigkeit beziehen. Dann kann aber der Wert dieser Funktion $\mu'$ noch etwas näher angegeben werden; es ist nämlich für Phasen gleicher Zusammensetzung bekanntlich $\zeta_1' = \zeta_2'$ und aus

$$\zeta = Rt\mu + Rt\{(1-x)\log(1-x) + x\log x\} + Px + Q$$

folgt also wegen $x_1' = x_2'$, daß auch $\mu_1' = \mu_2'$; da für den Dampf die Gasgesetze gelten, ergibt sich

$$Rt\mu_1' = Rt\mu_2' = p'v' - \int p'dv' = Rt - Rt\log\frac{Rt}{p'}$$

woraus:

$$\mu_1' = 1 + \log\frac{p'}{Rt} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu_1'}{\partial x_1} = \frac{1}{p'}\frac{\partial p'}{\partial x_1}.$$

Es ist daher das Problem ohne merkliche Vernachlässigung auf die Abhängigkeit des einheitlichen Koexistenzdruckes von der Zusammensetzung zurückgeführt. Dieser Druck ist nun freilich keine experimentell meßbare Größe, aber nach dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände besteht für normale Stoffe ein gewisser Zusammenhang zwischen jenem Drucke und den kritischen Größen und das

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. v. Wet. Mai 1902. p. 90 ff.

muß auch für normale Gemische der Fall sein. Wäre also diese Relation im allgemeinen analytisch zu formulieren, so könnte noch ein weiterer Schritt nach der Lösung unseres Problems getan werden. Nach VAN DER WAALS[1] gilt für normale Stoffe die angenähert richtige empirische Gleichung

$$\log \frac{p_k}{p'} = 7\,\frac{t_k - t}{t}$$

und es wäre nach dieser Beziehung

$$\frac{\partial \mu_1'}{\partial x} = \frac{1}{p_k}\frac{dp_k}{dx_1} - \frac{7}{t}\frac{dt_k}{dx_1}.$$

Dieser Ausdruck ist in den Gleichungen (1) und (2) substituiert zu denken: das Problem ist also schließlich auf die Abhängigkeit der beiden einheitlichen kritischen Größen von der Zusammensetzung $x$ reduziert. Wie eine Substitution der Zahlenwerte in dieser Gleichung zeigt, ist der Wert des zweiten Gliedes im obigen Ausdrucke in vielen Fällen erheblich größer als derjenige des zweiten und es ist derselbe dann der Größe $\frac{dt_k}{dx}$ proportional, oder nach der einfachen Zustandsgleichung der Größe $\frac{d\frac{a}{b}}{dx}$. Von dieser Eigenschaft soll weiter unten Gebrauch gemacht werden.

**Formeln für die Dampfdruckkurven und den Dampfgehalt.**[2]

Auf eine allgemeine für praktische Zwecke brauchbare Formel für den Dampfdruck oder den Dampfgehalt führt die obige Theorie also noch nicht Damit eine solche Beziehung erhalten werde, müssen über die Größe $\mu_1$ spezielle Annahmen gemacht werden. Die einfachste Annahme ist $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ = konstant: das Verhältnis der Komponenten im Dampfe ist dann nach Formel (1) der nämlichen Größe in der Flüssigkeit proportional, und die Substitution der Bedingung in Formel (2) ergibt, wie wir noch näher sehen werden, daß der Dampfdruck dann eine lineare Funktion von $x_1$ bildet. GUTHRIE[3] fand, daß diese Beziehung tatsächlich bisweilen zutrifft, während erstere Beziehung zwischen den Gehalten von BROWN[4] aufgestellt wurde, um seine Beobachtungen über Dampfgehalte darzustellen

Gewöhnlich ist der fragliche Zusammenhang jedoch verwickelter: LEHFELDT[5] versuchte die Funktion:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = K\left(\frac{x_1}{1 - x_1}\right)^r,$$

wo $r$ und $K$ Konstanten darstellen, mit gewissem Erfolge; diese Funktion ist jedoch mit der allgemeinen Gleichung (1) in Widerspruch und schon MARGULES zeigte, daß dieselbe den allgemeinen Bedingungen des Problems nicht gehörig genügt.

Um den Beobachtungen sowohl wie der Thermodynamik zu genügen, muß in der Formel (1) $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ als eine Funktion von $x_1$ angenommen werden, also z. B.:

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität I. p. 158. — [2] Die frühesten Versuche, die Beziehung zwischen Dampf und Flüssigkeit durch eine Formel darzustellen, rühren von J. A. WANKLYN (Proc. R. S. L. **12.** p. 534. 1863) und M. BERTHELOT (Compt. Rend. **57.** p. 430. 1863) her; ihre Ansichten waren aber theoretisch noch ganz ungenügend. — [3] F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18.** p. 495. 1884. — [4] F. D. BROWN, J. Chem. Soc. **35.** p. 547. 1879. — [5] R. A. LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **40.** p. 397. 1895; **46.** p. 42. 1898.

$$\mu_1 = \mu_{1a} + cx_1 + dx_1^2 \quad \text{und also} \quad \mu_{1b} = \mu_{1a} + c + d.$$

Diese Beziehung liefert für $p$ den Ausdruck

$$p = p_a(1 - x_1)e^{-dx_1^2} + p_b x_1 e^{-d(1-x_1)^2}$$

und für die Beziehung zwischen den Gehalten der beiden Phasen:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1} e^{c + 2dx_1}.$$

Erstere Gleichung ist von VAN DER WAALS[1] in einem besonderen Falle, für verdünnte Lösungen von Schwefelsäure in Wasser, geprüft worden, aber sie erwies sich dort schon ungenügend, was von ihm chemischen Wirkungen, Dissoziation zugeschrieben wurde.

Eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt sich für viele Gemische, falls

$$\mu_1 = \mu_{1a} + cx_1 + dx_1^2 + ex_1^3 \quad \text{und} \quad \mu_{1b} = \mu_{1a} + c + d + e$$

gesetzt wird; für $p$ erhält man dann:

$$p = p_a(1 - x_1)e^{-dx_1^2 - 2ex_1^3} + p_b x_1 e^{-(d+3e)(1-x_1)^2 + 2e(1-x_1)^3}$$

und für die Gleichung der Gehalte:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1} e^{c + 2dx_1 + 3ex_1^2}.$$

Diese Druckformel wurde von MARGULES[2] aufgestellt und von ZAWIDZKI[3] an zahlreichen Gemischen geprüft. Es wurden dabei die beiden Glieder der Druckformel, welche den Partialdrucken $p(1$ [illegible] und $px_2$ gleich sind, mit denselben verglichen und $p$ selbst mit dem Ge[illegible]k. Es ließe sich auch die Gleichung der Gehalte selbst mit den Beobacht[illegible]n vergleichen, aber dieselbe kommt bei MARGULES und ZAWIDZKI nicht [illegible]nd die von ZAWIDZKI angewandte Vergleichsmethode ist auch bei weitem [illegible] einfachere; beide Methoden müssen auch offenbar auf dasselbe hinauskommen, da die Gleichungen voneinander abhängig sind. Die ZAWIDZKIschen Tabellen zeigen, daß für gewisse Gemische die für $\mu_1$ angenommene Interpolationsformel vielleicht noch nicht allgemein genug war: für solche Gemische können leicht weitere Glieder hinzugefügt werden.

Bemerken wollen wir schließlich noch, daß die Differentialgleichung für den Dampf (3) unmittelbar an Beobachtungen über Dampfdrucke und Zusammensetzungen geprüft werden könnte, ohne von einer empirischen Beziehung zwischen $p$ und $x$ Gebrauch zu machen: man denke sich dazu den Dampfdruck als Funktion des Dampfgehaltes graphisch dargestellt und die Richtung der Tangenten an dieser Kurve bestimmt; die Gleichung hat den großen Vorteil, daß sie von der alleinigen Annahme der Gültigkeit der Gasgesetze abhängig ist, aber die angegebene Prüfungsmethode mittels Tangenten ist mühsam und würde auch ziemlich ungenau sein.

## Differentialbeziehung für Partialdrucke.

Die obige Dampfdruckformel wurde von MARGULES in etwas anderer Weise erhalten: er geht von der Dampfgleichung (3) aus, welche jedoch bei ihm und auch schon bei DUHEM[4] in anderer Gestalt auftritt, indem sie auf die Partialdrucke des Dampfes bezogen wurde. Wir können diese Form der Gleichung sofort aus (3) herleiten. Führen wir nämlich die Partialdrucke:

---

[1] J. D. VAN DER WAALS, Z. Physik. Chem. 8. p. 188. 1891. — [2] M. MARGULES, Wien. Ber. (2) 104. p. 1243. 1895. — [3] J. V. ZAWIDZKI, Z. Physik. Chem. 35. p. 129. 1900. — [4] P. DUHEM, Ann. de l'Ecole n. sup. (3) 4. p. 9. 1887, usw.

$$p(1 - x_2) = \pi_a \quad \text{und} \quad p x_2 = \pi_b$$

ein, so ergeben sich zunächst die beiden Beziehungen:

$$\frac{d\pi_a}{dx_2} = -p + (1 - x_2)\frac{dp}{dx_2} = -\frac{x_1}{x_2}p$$

$$\frac{d\pi_b}{dx_2} = p + x_2\frac{dp}{dx_2} = \frac{1 - x_1}{1 - x_2}p.$$

Eliminiert man jetzt $dx_2$ und stellt die auf jeden Bestandteil sich beziehenden Größen zusammen, so wird gefunden:

$$-(1 - x_1)d(\log \pi_a) = x_1 d(\log \pi_b)$$

und schließlich:

$$\frac{d(\log \pi_a)}{d\{\log(1 - x_1)\}} = \frac{d(\log \pi_b)}{d\{\log x_1\}}.$$

Um dieser Gleichung zu genügen, nimmt dann MARGULES für die Partialdrucke Ausdrücke von der oben benutzten Gestalt an und erhält so die nämliche Interpolationsformel wie sie sich aus der Druckformel (2) ergab; es ist aber offenbar die früher mitgeteilte, von VAN DER WAALS herrührende Methode die allgemeinere: dieselbe geht von genau derselben Voraussetzung aus, aber es wird auch die Differentialgleichung für die Flüssigkeit sofort mit in Betracht gezogen und die erhaltene Druckformel drückt also den Zusammenhang mit dem flüssigen Zustande vollständig mittels der allgemeinen Größe $\mu_1$ aus.

**Eigenschaften der Dampfdruckkurven. Flüssigkeitszweig.**[1]

Ehe wir die tatsächlich beobachteten Kurven zusammenstellen, wollen wir die obigen Beziehungen (1), (2) und (3) anwenden, um womöglich einige weitere allgemeine Regeln über die Gestalt der Dampfdruckkurven in der $px$-Figur zu erhalten. An erster Stelle betrachten wir den für die Flüssigkeit geltenden Zweig dieser Kurven: wir brauchen dann Ausdrücke für die Differentialquotienten $\frac{\partial p}{\partial x_1}$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial x_1^2}$; dieselben ergeben sich durch Substitution der obigen Beziehung (1) zwischen $x_1$ und $x_2$ in die allgemeinen Gleichungen für diese Differentialquotienten oder einfacher durch Differentiation des obigen Ausdruckes (2) für den Druck als Funktion des Flüssigkeitsgehaltes $x_1$. Für den ersten Differentialquotienten finden wir dann:

$$\frac{dp}{dx_1} = p_a e^{\mu_1 - x_1\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} - \mu_{1a}}\left(-1 + e^{\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}}\right)\left\{1 + x_1(1 - x_1)\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1^2}\right\}$$

und daraus für den zweiten Differentialquotienten:

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} = \frac{dp}{dx_1}\left[-x_1\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1^2} + \frac{e^{\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}}\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1^2}}{-1 + e^{\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1}}} + \frac{(1 - 2x_1)\frac{\partial^2\mu}{\partial x_1^2} + x_1(1 - x_1)\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}}{1 + x_1(1 - x_1)\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1^2}}\right].$$

Für unseren jetzigen Zweck können wir uns auf die Folgerungen beschränken, welche den Anfang und das Ende der $px_1$-Kurve, also die Punkte $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ betreffen. Für $x = 0$ ergibt sich:

$$\frac{dp}{dx_{1a}} = p_a\left(e^{\frac{\partial\mu_1}{\partial x_{1a}}} - 1\right); \quad \frac{d^2p}{dx_{1a}^2} = p_a\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_{1a}^2}\left(2e^{\frac{\partial\mu_1}{\partial x_{1a}}} - 1\right).$$

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 147 ff. 1900; W. OSTWALD, Lehrbuch der allg. Chemie (2. Aufl.), II, 2. p. 617 ff.; PH. A. KOHNSTAMM, Z. Physik. Chem. 36. p. 41. 1901.

Hierin ist nach Gleichung (1):

$$e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_{1a}}} = \text{Lim.}\,(x = 0)\frac{1 - x_1}{1 - x_2}\,\frac{x_2}{x_1} = \text{Lim}\,(x = 0)\,\frac{x_2}{x_1},$$

also gleich dem anfänglichen Verhältnisse zwischen den Gehalten von Dampf und Flüssigkeit.

Für $x_1 = 1$, d. h. am anderen Ende der Kurve gelten die nachfolgenden Ausdrücke:

$$\frac{dp}{dx_{1b}} = p_b\left(1 - e^{-\frac{\partial \mu_1}{\partial x_{1b}}}\right); \quad \frac{d^2p}{dx_1{}^2_b} = p_b\,\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1{}^2_b}\left(2e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_{1b}}} - 1\right).$$

Der Ausdruck $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_{1b}}$ hat eine analoge Bedeutung wie $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_{1a}}$. Es hängt also das Vorzeichen von $\frac{d^2p}{dx^2}$ an den Enden der Kurve, wenigstens teilweise von $\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1{}^2}$ ab. Im allgemeinen kann diese Größe nicht angegeben werden: wir können aber genau wie im letzten Abschnitt die Zustandsgleichung benutzen, um einen ungefähren Wert für dieselbe zu berechnen: absolute Gültigkeit werden unsere Resultate dann nicht beanspruchen können; es soll jedoch beachtet werden, daß die nämlichen Voraussetzungen und Annäherungen, welche wir in diesem Falle machen werden, oben zu Schlüssen über Maximumgemische geführt haben, welche von den Beobachtungen in auffallend schöner Weise bestätigt gefunden wurden: auch hier dürfen wir also erwarten, daß die zu ziehenden Schlüsse nur ausnahmsweise ungenau sein werden.

Nehmen wir also die Zusta[illegible]ung als erfüllt an, so können wir schreiben:

$$Rt\mu = pv - \int p\,dv \; [illegible] \; Rt \log(v - b) - a/v,$$

woraus

$$Rt\frac{\partial \mu}{\partial x} = p\frac{\partial v}{\partial x_p} - \frac{Rt}{v - b}\left( [illegible] \frac{db}{dx}\right) - \frac{1}{v}\frac{da}{dx} + \frac{a}{v^2}\frac{\partial v}{\partial x_p}.$$

Schreiben wir hierin $\frac{Rt}{v - b} = p + \frac{a}{v^2}$, vernachlässigen $p$ im Verhältnis zu $a/v^2$, was im flüssigen Zustande erlaubt ist, und schreiben wir auch wieder, wie auf p. 113, $b$ für $v_1$, so finden wir:

$$Rt\frac{\partial \mu}{\partial x} = -\frac{d}{dx}\frac{a}{b} \quad \text{und} \quad Rt\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} = -\frac{d^2}{dx^2}\frac{a}{b}.$$

Es hat also $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ das umgekehrte Vorzeichen von $\frac{d}{dx}\frac{a}{b}$ und ebenso $\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$ das umgekehrte Vorzeichen von $\frac{d^2}{dx^2}\frac{a}{b}$. Das nämliche Resultat ergab sich schon oben in anderer Weise (p. 119).

Der letztere Differentialquotient reduziert sich auf einen einfachen Ausdruck, falls die Beziehung $b_{12} = \frac{1}{2}(b_1 + b_2)$ angenommen wird, oder was auf dasselbe hinauskommt: $b_x = b_1(1 - x)^2 + 2b_{12}x(1 - x) + b_2x^2 = b_1(1 - x) + b_2x$. Das Grenzvolum der Flüssigkeit ist dann offenbar der Summe der Grenzvolume der Bestandteile gleich, was auch so ausgedrückt werden kann: die Mischung der Flüssigkeiten bedingt keine Volumänderung. Die Allgemeinheit der Behandlung wird also durch diese Annahme noch ein wenig eingeschränkt, aber der einzige Schluß, der aus dem obigen Ausdrucke gezogen werden soll, bezieht

sich auf das Vorzeichen und dasselbe dürfte durch die fragliche Hypothese nicht erheblich beeinflußt sein. Entwickelt man nun $\frac{d^2}{dx^2}\frac{a}{b}$, so ergibt sich schließlich der Ausdruck:

$$Rt\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2} = -\frac{2b_1{}^2 b_2{}^2}{b^3}\left(\frac{a_1}{b_1{}^2} + \frac{a_2}{b_2{}^2} - 2\frac{a_{12}}{b_1 b_2}\right).$$

Es ist deshalb das Vorzeichen von $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ über die ganze Breite von $x = 0$ bis $x = 1$ unveränderlich.

Mit Hilfe dieses Ergebnisses kann nun folgende allgemeine Regel hergeleitet werden, daß, wo die Dampfdruckkurve an beiden Seiten ansteigt, auch die Krümmung der Kurve an beiden Seiten dasselbe, namentlich das negative Vorzeichen haben muß. Steigt nämlich der Druck bei $x = 0$ an, so ist $\frac{dp}{dx_a} > 0$ und deshalb (p. 121) $e^{\frac{\partial\mu}{\partial x_a}} > 1$ und a fortiori $2e^{\frac{\partial\mu}{\partial x_a}} > 1$; es hängt dann das Vorzeichen von $\frac{d^2p}{dx^2_a}$ von $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ ab. Das nämliche gilt für $x = 1$: es ist dort nämlich $\frac{dp}{dx_b} < 0$, also $e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_b}} > 1$ und a fortiori $2e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_b}} > 1$ und das Zeichen von $\frac{d^2p}{dx^2_b}$ hängt wieder von $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ ab. Da nun aber nach der Zustandsgleichung $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ die ganze Kurve entlang das gleiche Vorzeichen beibehält, so muß $\frac{d^2p}{dx^2}$ d. h. die Krümmung der Kurve bei $x = 0$ und $x = 1$ das nämliche Zeichen haben. In dem fraglichen Falle besteht nun aber offenbar ein Maximum, wo $x_1 = x_2$; in einem Maximum ist $\frac{dp}{dx} = 0$ und $e^{\frac{\partial\mu}{\partial x}} = 1$, oder $\frac{\partial\mu}{\partial x} = 0$; für den zweiten Differentialquotienten findet man in diesem Falle aus den Formeln auf p. 121:

$$\frac{d^2p}{dx_1{}^2} = p\frac{\partial^2\mu}{\partial x_1{}^2}\left\{1 + x_1(1 - x_1)\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}\right\}.$$

Nun muß in einem Maximum offenbar das Zeichen dieses Ausdruckes negativ sein, und das ist nur möglich, falls $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ negativ ist: ist aber das Vorzeichen von $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ dort negativ, so muß es nach obigem längs der ganzen Kurve negativ sein und deshalb auch an den Seiten bei $x = 0$ und $x = 1$; es folgt also, daß die Kurve beim Anfang, am Ende und in der Mitte nach unten konkav ist, und das nämliche muß dann wohl für die ganze Kurve gelten: dieselbe hat also die in der Figur 44 (Kurve 1) angegebene Gestalt.

In anderen Fällen kann kein solcher allgemeiner Schluß aus den Formeln gezogen werden: ist nämlich z. B. bei $x = 1$ $\frac{dp}{dx_b} > 0$, so ist $e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_b}} < 1$, und $2e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_b}}$ kann dann noch größer oder kleiner als 1 sein, je nachdem $e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_b}} > {}^1/_2$ oder $< {}^1/_2$; es ist also dann das Zeichen des zweiten Gliedes in $\frac{d^2p}{dx_1{}^2{}_b}$ unsicher und das Zeichen dieser Größe selbst nicht von $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ allein abhängig; ist

also $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2} < 0$, so gibt es die möglichen Formen 2 und 3 in der Figur 44 ohne oder mit Wendepunkt; für $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2} > 0$ hat man die Kurven 4 und 5. Ein besonderer Fall ist der, wo die Kurve eine gerade Linie ist: darüber weiter unten.

Schließlich kommt noch der Fall vor, wo die Kurve an beiden Seiten herabfällt: es muß dann ein Minimumdampfdruck da sein und in diesem Punkte ist die Kurve konvex nach unten und deshalb $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ positiv, aber dann auch muß $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ überall positiv sein; ist die Kurve an den Seiten nicht sehr steil, so wird das Vorzeichen von $\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}$ dort wieder durch $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ bestimmt und ist dann positiv; es gibt dann keine Wendepunkte und die Kurve hat die Gestalt 6 in Figur 44; sonst sind noch die Kurve 7 mit einem Wendepunkte und 8 mit zwei Wendepunkten möglich.

p 8 7 6 5 4 1 0 x 1

Figur 44.

Ohne weitere Annahme über $a_{12}$ müssen $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ positiv und negativ gleich möglich erachtet werden: wir wissen aber schon, daß $a_{12}$ gewöhnlich verhältnismäßig klein ist und es wird wohl in den meisten Fällen $\frac{a_1}{b_1{}^2} + \frac{a_2}{b_2{}^2} - \frac{2a_{12}}{b_1 b_2}$ positiv und deshalb $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ negativ zu setzen sein: das erklärt z. B. die große Seltenheit eines Minimums im Dampfdrucke und es ist sogar möglich, daß diese Erscheinung bei normalen Gemischen gar nicht vorkommt: die einzigen beobachteten Fälle von normalen Stoffen mit einem Minimum sind: HCl mit Methyläther, Chloroform mit Aceton und Chloroform mit Methylacetat und in den beiden ersten Fällen wurde das Vorhandensein von gegenseitiger Assoziation von den Erscheinungen wahrscheinlich gemacht (p. 117). Im speziellen Falle, wo $a_{12}^2 = a_1 a_2$ zu setzen wäre (p. 95), würde $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ jedenfalls negativ sein. Wenn $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ negativ ist, so können nur die Kurven 1, 2 und 3 vorkommen und diese sind auch in der Mehrzahl der Fälle erhalten worden. Doch kommt z. B. auch eine schwach konkave Kurve wie 5 öfters vor.

**Dampfzweig der Dampfdruckkurve.**

ıuch die Gestalt des unteren Astes der Dampfdruckkurve, d. h. die ıt des Dampfdruckes vom Gehalte der Dampfphase, zu erhalten, die Formel (3) auf p. 118

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)}$$

ːrt man $x_2$ nach Formel (1), so ergibt sich:

$$\frac{dp}{dx_2} = p\,(1 - e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_1}})\left\{1 - x_1 + x_1 e^{\frac{\partial\mu}{\partial x_1}}\right\},$$

ː läßt sich ein Ausdruck für $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ herleiten. Wir begnügen uns mit t an den Enden der Kurve; hier ergibt sich für die Richtung und der Kurve ($x = 0$ und $x = 1$):

$$p_a\,(1 - e^{-\frac{\partial\mu}{\partial x_{1a}}});\quad \frac{d^2p}{dx_2^2}_a = p_a\left\{2\,(e^{\frac{\partial\mu_1}{\partial x_{1a}}} - 1)^2 + \frac{d^2\mu_1}{dx_1^2}_a\right\} e^{-2\frac{\partial\mu_1}{\partial x_{1a}}},$$

$$p_b\,(e^{\frac{\partial\mu}{\partial x_{1b}}} - 1);\quad \frac{d^2p}{dx_2^2}_b = p_b\left\{2\,(e^{-\frac{\partial\mu_1}{\partial x_{1b}}} - 1)^2 + \frac{d^2\mu_1}{dx_1^2}_b\right\} e^{2\frac{\partial\mu_1}{\partial x_{1b}}}.$$

sind also bei positivem Werte von $\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}$ jedenfalls nach unten konvex; ʒativ, so wird doch ge- $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ einen positiven Wert nur wenn die Kurve ansteigt, d. h. wenn nig von 1 verschieden ist, ste Faktor des Ausdruckes ːgativ werden; die Dampf- ılso gewöhnlich konvex : wo ein Maximum vor- en dann notwendig zwei te vor, da im Maximum Kurve konkav sein muß. .5 stellt einige Hauptfor- ›ppelten Kurve dar.[1] u wie wir im obigen den k als Funktion der Zu- ung betrachtet haben, ː Kurven der Partial- r Diskussion unterworfen · brauchen diese Betrach- im allgemeinen nicht an- da dieselbe uns keine ısse zu ziehen erlauben l wir werden uns auf ihre Anwendung im einfachsten, jetzt zu len Spezialfalle beschränken.

p p 3 2 1 0 x 1

Figur 45.

[1] Kurve 1 vergl. z. B. Schwefelkohlenstoff mit Methylal, oder Aceton bei J. v. ZAWIDZKI, ıem. 35. p. 171, 172. 1900; für Kurve 3, Chloroform und Aceton, ib. p. 173.

### Dampfdruck eine lineare Funktion des Flüssigkeitsgehaltes.[1]

Die einfachste Gestalt der Dampfdruckkurve, welche beobachtet worden ist, ist diejenige, wo der obere Ast eine gerade Linie ist: nach den allgemeinen Formeln kommt dieser Fall vor, wo $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ und deshalb auch (p. 122) $\frac{\partial}{\partial x_1}$ [illegible] einen von $x_1$ unabhängigen Wert besitzt, was auch so ausgedrückt werden kann, daß die einheitliche kritische Temperatur eine lineare Funktion von $x_1$ bildet. Diese Beziehung erschien bei den von VERSCHAFFELT untersuchten Gemischen von Kohlensäure und Wasserstoff so im großen und ganzen erfüllt zu sein (p. 108); dieselbe erinnert an das von PAWLEWSKI aufgestellte Gesetz, nach dem diese Beziehung für die wirklichen kritischen Temperaturen gelten sollte: dieses Gesetz zieht den Unterschied zwischen den zwei kritischen Temperaturen, welche ein Gemisch im allgemeinen aufweist, nicht in Betracht, und es wird auch, wie wir schon wissen (p. 84), in manchen Fällen gar nicht bestätigt; wenn wir jedoch bedenken, daß viele Gemische eine wirkliche kritische Kurve besitzen, welche nur wenig von der einheitlichen kritischen Kurve abweicht, und daß die lineare Beziehung zwischen Dampfdruck und Flüssigkeitsgehalt auch in manchen Fällen erfüllt wird, so kann es uns nicht wundern, daß das PAWLEWSKIsche Gesetz auch bisweilen von den Beobachtungen bestätigt gefunden wurde.

Verfolgen wir nun den fraglichen speziellen Fall etwas näher: es wird dann, da $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ einen konstanten Wert besitzt,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = \mu_{1b} - \mu_{1a}$$

zu setzen sein, oder

$$\mu_1 = \text{[illegible]}) + \mu_{1b} x_1,$$

und dann mittels der Formel für $p$ [illegible] 118 unmittelbar:

$$p = p_a (1 - \text{[illegible]}) + p_b x_1;$$

es ist also, wie schon bemerkt, der Dampfdruck in diesem Falle eine lineare Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit und die bezügliche Dampfdruckkurve eine gerade Linie.

Die allgemeine Beziehung zwischen den koexistierenden Zusammensetzungen

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = \frac{x_1}{1 - x_1} e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}}$$

reduziert sich jetzt auf die einfache Beziehung:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = e^{\mu_{1b} - \mu_{1a}} \frac{x_1}{1 - x_1} = \frac{p_b}{p_a} \frac{x_1}{1 - x_1} \quad \text{(p. 46)},$$

d. h. das Verhältnis der zwei Komponenten im Dampfe ist dem nämlichen Verhältnisse in der Flüssigkeit proportional: diese Beziehung wurde einmal von BROWN[2] zur Erklärung seiner Destillationsversuche aufgestellt und bewährte sich auch bei gewissen Gemischen: wir sehen, daß dasselbe nur in dem speziellen Falle einer geraden Dampfdruckkurve erfüllt sein kann.

Für die partiellen Drucke der Komponenten im Dampfe ergeben sich nun auch einfache Ausdrücke, nämlich

$$\pi_a = p(1 - x_2) = p_a (1 - x_1), \qquad \pi_b = p x_2 = p_b x_1.$$

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 153. 1900. — [2] F. D. BROWN, J. Chem. Soc. 35. p. 547. 1879; 39. p. 304. 1881.

:h die partiellen Drucke sind also in diesem besonderen Falle lineare Funktionen h $x_1$, was auch ganz von den Beobachtungen bestätigt wird.[1]

Der untere, d. h. Dampf-Ast der Dampfdrucklinie kann nun aber auch in liziter Form erhalten werden, indem die obige Gleichung zwischen $x_1$ und $x_2$ h $x_1$ gelöst und dessen Wert in der Gleichung für $p$ substituiert wird. Es bt sich dann:

$$p = \frac{p_a p_b}{(1 - x_2) p_b + x_2 p_a}$$

r auch:

$$\frac{1}{p} = \frac{1 - x_2}{p_a} + \frac{x_2}{p_b};$$

ist deshalb die fragliche Kurve jetzt eine Hyperbel. Da die Dampfphase h unserer Grundhypothese ein ideales Gas ist, so kann die letzte Formel auch enderweise geschrieben werden:

$$v = v_a (1 - x_2) + v_b x_2 ,$$

r: nimmt man beliebige Mengen gesättigten Dampfes beider Komponenten, wird nach der Vermischung derselben bei konstantem Totalvolum das Gech wieder gerade gesättigt sein.

**Verdampfungswärme und Mischungswärme.**

Schließlich kann noch der Einfluß der hier betrachteten Vereinfachung auf thermodynamische Gleichung, welche die Temperaturänderung enthält (p. 40), ersucht werden; in diesem Falle hat man für $dx_1 = 0$, da $v_{21} = v_2 = \frac{Rt}{p}$

$$\frac{Rt^2}{p} \frac{dp}{dt} = w_{21} ,$$

stituiert man in $\frac{dp}{dt}$ den obigen Ausdruck für den Dampfdruck $p$, so findet ı zunächst:

$$\frac{w_{21}}{Rt^2} = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = (1 - x_2) \frac{1}{p_1} \frac{dp_1}{dt} + x_2 \frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dt} ,$$

l daraus nach einer bekannten thermodynamischen Beziehung für einheitliche Stoffe:

$$w_{21} = (1 - x_2) L_a + x_2 L_b ,$$

$L_a$ und $L_b$ die molaren latenten Wärmen der Komponenten angeben; se Formel sagt heraus, daß die Wärme, welche entwickelt wird bei der Aufıng einer molaren Menge des Dampfes in der Flüssigkeit, nur durch die ndensationswärmen der Bestandteile hervorgerufen wird, d. h. es gibt bei diesen mischen keine Mischungswärme im flüssigen Zustande. Ähnliches gilt, wie n leicht beweisen kann, für die Verdampfung.

Dieser Satz kann auch in unabhängiger Weise wie folgt bewiesen werden: die Mischung zweier Stoffe bei sehr großem Volum keine Wärmetönung begt, so ist die Mischungswärme unter konstantem Drucke bei anderer Dichte ch der Energieverminderung des Gemisches bei dessen Kompression auf das inere Volum, vermindert um die Summe der Energieverminderungen für die Komıenten einzeln genommen und um die äußere Arbeit der Vermischung. Wenden diese Beziehung auf den flüssigen Zustand an, so darf die äußere Arbeit nachlässigt werden; für die genannten Energieänderungen findet man mittels

[1] J. v. ZAWIDZKI, Z. Physik. Chem. 35. p. 129. 1900.

der Zustandsgleichung den Wert $\frac{a}{v_1}$, worin noch annäherungsweise das Flüssigkeitsvolum $v$ gleich $b$ gesetzt werden soll; für die Mischungswärme erhalten wir dann den Ausdruck: $\frac{a_x}{b_x} - \frac{a_1}{b_1}(1-x) - \frac{a_2}{b_2}x$. Dieser Ausdruck ist nun aber gleich Null, wenn $\frac{a_x}{b_x} = \frac{a_1}{b_1}(1-x) + \frac{a_2}{b_2}x$, also gerade in dem oben betrachteten Falle, wo die einheitliche kritische Temperatur und dann auch, wie wir sahen, der Dampfdruck eine lineare Funktion der molaren Zusammensetzung ist.

Es hat sich nun in der Tat ergeben, beispielsweise bei den Untersuchungen von S. YOUNG[1], daß die Flüssigkeiten, deren Gemische die gerade Dampfdruckkurve aufweisen, bei der Mischung keine oder wenigstens eine sehr geringfügige Wärmemenge entwickeln, während bekanntlich andere Paare von Flüssigkeiten öfters eine erhebliche positive oder negative Mischungswärme besitzen. Die nämlichen Kombinationen von Flüssigkeiten haben nach YOUNG noch die weitere Eigenschaft, daß bei der Vermischung eine nur sehr kleine Volumänderung auftritt; auf den Zusammenhang der beiden Phänomene kommen wir noch näher zu sprechen.

Nach allem, was wir oben besprochen haben, darf man nicht annehmen, daß eine gerade Kurve für alle normalen Gemische charakteristisch sein würde; gerade wie $a$ und $b$ für einheitliche Stoffe spezifische Konstanten sind, wird das nämliche auch wohl mit den gegenseitigen Konstanten, namentlich mit $a_{12}$ der Fall sein, und wir kennen auch Gemische, wie von Äthan mit Kohlensäure, welche unzweifelhaft als normal zu betrachten sind und doch keine gerade Dampfdrucklinie besitzen. Ob die von S. [illegible] emerkte Eigenschaft, nach der nahe verwandte Substanzen eine dergleich[illegible] besitzen, allgemein gültig ist, müssen weitere Untersuchungen lehren. [illegible] an die Beziehung $a_{12}^2 = a_1 a_2$ an (p. 95), so ergibt sich, daß die ge[illegible] igenschaft nur bei Substanzen von gleichem kritischen Druck vorkomme[illegible] für diese Gemische würde die einheitliche kritische Linie in der $pt$-Fig[illegible] der Temperaturaxe parallele Gerade sein; es ist dann nämlich nach p. 123:

$$\frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2a_{12}}{b_1 b_2} = 0 = \frac{a_1}{b_1^2} + \frac{a_2}{b_2^2} - \frac{2\sqrt{a_1 a_2}}{b_1 b_2},$$

woraus $\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2}$ und dann auch

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} = \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} = \frac{(1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2}}{(1-x)b_1 + xb_2} = \frac{\sqrt{a_x}}{b_x},$$

was die fraglichen Sätze zum Ausdruck bringt; aber diese hypothetische Beziehung gilt nach den heutigen Beobachtungen nur selten oder wahrscheinlich sogar nie genau, und S. YOUNG hat auch gefunden, daß Gleichheit des kritischen Druckes keine notwendige Bedingung für die Erscheinung bildet.

### Tabellen über Dampfdrucke.

a) Dampfdrucke und Zusammensetzung von Gemischen (theoretisch).

1. J. A. WANKLYN, Proc. R. S. L. **12.** p. 534. 1863. — 2. M. BERTHELOT, Compt. Rend. **57.** p. 430. 1863. — 3. F. D. BROWN, J. Chem. Soc. **35.** p. 547. 1879; **39.** p. 304. 1881. — 4. P. DUHEM, Ann. de l'École normale sup. (3) **4.** p. 9. 1887; **6.** p. 153. 1889. — 5. J. D. VAN DER WAALS, Z. Physik. Chem. **8.** p. 188. 1891. — 6. M. MARGULES, Wien. Ber. **104.** p. 1243. 1895. — 7. R. A. LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **40.** p. 397. 1895. — 8. F. DOLEZALEK, Z. Physik. Chem. **26.** p. 321. 1898. — 9. R. LUTHER, in OSTWALDS Allgem. Chem. II. **2.** p. 639. 1896—1902. — 10. C. L. SPEYERS, J. phys. Chem. **2.** p. 347. 1898. — 11. R. GAHL, Z. Physik. Chem. **33.** p. 178. 1900. — 12. A. E. TAYLOR, J. Phys. Chem. **4.** p. 675. 1900.

[1] S. YOUNG, Fractional Distillation, MACMILLAN. 1903. p. 40.

b) Dampfdrucke und Zusammensetzungen binärer Gemische.

| | | | |
|---|---|---|---|
| ıerstoff und Stickstoff | konkav | | 6, 64. |
| asser und Ammoniak | Max. | | 69, 76, 84, 87, 109. |
| Hydrazin | Min. | | 67. |
| Chlor | | Het. | 90, 96. |
| Brom | | Het. | 90. |
| Fluorwasserstoff | Min. | | 38, 92. |
| Chlorwasserstoff | Min. | Het. | 1, 9, 16, 23, 24, 26, 33, 87, 90, 91, 107. |
| Bromwasserstoff | Min. | Het. | 16, 90, 92, 107. |
| Jodwasserstoff | Min. | | 92, 107. |
| Schwefelwasserstoff | | Het. | 96. |
| Schwefeldioxyd | | Het. | 90, 96. |
| Salpetersäure | Min. | | 9, 28, 71, 91, 92. |
| Schwefelsäure | Min. | | 25, 50, 68, 70, 87, 88, 92. |
| Überchlorsäure | Min. | | 93. |
| Kohlendioxyd | konkav. | Het. | 49, 57, 100. |
| Schwefelkohlenstoff | | Het. | 72, 89. |
| Äthan | | Het. | 57. |
| Tetrachlorkohlenstoff | | Het. | 72, 89. |
| Äthylbromid | | Het. | 72. |
| Äthyljodid | | Het. | 79. |
| Butyljodid | | Het. | 79. |
| Methylalkohol | konkav-konv. | | 28, 29, 43, 52. 101. |
| Äthylalkohol | Max. | | 2, 7, 8, 27, 28, 43, 52, 74, 81, 87, 101, 114. |
| Propylalkohol | Max. | | 19, 28, 35, 43, 52, 59, 80, 95, 110, 114. |
| Isopropylalkohol | Max. | | 31, 66, 95, 106, 114. |
| Butylalkohol | | Het. | 28. |
| Tert. Butylalkohol | Max. | | 15, 114. |
| Isobutylalkohol | Max. | Het. | 52, 78, 114. |
| Amylalkohol | | Het. | 28, 52, 78. |
| Caprylalkohol | | Het. | 28. |
| Allylalkohol | Max. | | 53. |
| Äthyläther | | Het. | 57, 73, 89, 116. |
| Aceton | konkav | | 17, 48, 98, 102. |
| Chloral | Max. | | 20. |
| Ameisensäure | Min. | | 16, 28, 35, 48, 52, 53, 94. |
| Essigsäure | konkav | | 28, 35, 48, 52, 87. |
| Propionsäure | konkav | | 52. |
| Buttersäure | Max. | Het. | 28, 52, 53, 95. |
| Propylpropionat | | Het. | 78. |
| Butylbutyrat | | Het. | 78. |
| Amylvalerat | | Het. | 78. |
| Triäthylamin | Max. | Het. | 40, 60. |
| Glycerin | konvex | | 36. |
| Benzol | | Het. | 72, 89, 113. |
| Toluol | | Het. | 72, 113. |
| Xylol | | Het. | 72. |
| Chlorbenzol | | Het. | 113. |
| Nitrobenzol | | Het. | 72. |
| Anilin | Max. | Het. | 63, 97. |
| Phenol | Max. | Het. | 61, 68, 97. |
| Äthylbenzoat | | Het. | 72. |
| Naphtalin | | Het. | 72. |
| Pyridin | Max. | | 37, 115. |
| Terpentinöl | | Het. | 72. |
| ımoniak und Äthylalkohol | konvex | | 75. |
| Propylalkohol | konvex | | 75. |
| Isobutylalkohol | konvex | | 75. |
| lorwasserstoff und Kohlendioxyd | kein Max. | | 5. |
| Äthan | Max. | | 82. |
| Methyläther | Min. | | 32, 58. |
| ıwefel und Toluol | | Het. | 42. |
| Xylol | | Het. | 42. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Schwefeldioxyd und Methylchlorid | Max. Min. | | 18. |
| Kohlendioxyd | konkav | | 10, 18. |
| Stickoxydul und Äthan | Max. | | 56. |
| Kohlendioxyd und Schwefelsäure | konkav | | 49, 100. |
| Schwefelkohlenstoff | konkav | | 111. |
| Äthan | Max. | | 56, 59. |
| Methylchlorid | gerade | | 11, 18, 41, 55. |
| Chloroform | konkav | | 111. |
| Schwefelkohlenstoff und Chloroform | Max. | Het. | 40, 95. |
| Tetrachlorkohlenstoff | konkav | | 8, 13, 89. |
| Äthylbromid | Max. | | 95. |
| Äthyljodid | Max. | | 95. |
| Perchloräthan | kein Max. | | 86, 89. |
| Methylalkohol | — | Het. | 95. |
| Äthylalkohol | Max. | Het. | 2, 8, 13, 14, 40, 60, |
| Propylalkohol | | Het. | 60. |
| Isopropylalkohol | Max. | | 95. |
| Butylalkohol | | Het. | 60. |
| Äthyläther | Max. | | 2, 39, 40, 89, 95, 11 |
| Aceton | Max. | | 95, 113, 115. |
| Essigsäure | kein Max. | | 95. |
| Valeriansäure | — | | 86. |
| Methylacetat | Max. | | 95. |
| Äthylacetat | Max. | | 13, 95. |
| Methylal | Max. | | 113, 115. |
| Benzol | konkav | | 12, 17, 39, 44, 89. |
| Nitrobenzol | — | | 86. |
| Anilin | — | | 86. |
| Thymol | — | | 86. |
| Äthylbenzoat | — | | 86. |
| Naphtalin | — | | 86. |
| Terpentinöl | — | | 86. |
| Kampher | — | | 86. |
| Äthan und Acetylen | Max. | | 56. |
| Methylalkohol | | Het. | 57, 60. |
| Äthylalkohol | | Het. | 57. |
| Propylalkohol | | Het. | 57. |
| Isopropylalkohol | | Het. | 57. |
| Butylalkohol | | Het. | 57. |
| Amylalkohol | mischbar | | 57. |
| Propan und Methylalkohol | Max. | Het. | 60. |
| Pentan und Methylalkohol | Max. | Het. | 60. |
| Nitrobenzol | kein Max. | Het. | 54. |
| Hexan und Oktan | gerade | | 113. |
| Methylalkohol | Max. | Het. | 60, 95. |
| Äthylalkohol | Max. | Het. | 60, 113. |
| Propylalkohol | Max. | | 113. |
| Isobutylalkohol | Max. | | 113. |
| Amylalkohol | konkav | | 113. |
| Benzol | Max. | | 47. |
| Amylen und Äthylalkohol | konk.-konvex | | 40. |
| Valeriansäure | — | | 86. |
| Nitrobenzol | konkav | | 54. |
| Anilin | | Het. | 54. |
| Thymol | — | | 86. |
| Terpentinöl | — | | 86. |
| Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff | konkav | | 43. |
| Äthylbromid | kein Max. | | 95. |
| Äthyljodid | kein Max. | | 95. |
| Methylalkohol | Max. | | 43, 77, 95. |
| Äthylalkohol | Max. | | 43, 95, 104. |
| Isopropylalkohol | kein Max. | | 95. |
| Äthyläther | konvex | | 39, 40, 44, 51, 95. |
| Aceton | Min. | | 43, 59, 95, 104, 113 |
| Methylacetat | Min. | | 95. |
| Äthylacetat | kein Max. | | 95. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| ɔform und Benzol . . . . . | konvex | | 44, 65, 95. |
| Toluol . . . . . | konvex | | 44, 65. |
| Äthylbenzoat . . . | — | | 86. |
| :hlorkohlenstoff und Äthyljodid . | Max. | | 115. |
| Methylalkohol | Max. | | 44, 105, 118. |
| Äthylalkohol . | Max. | | 48, 99. |
| Aceton . . | Max. | | 48. |
| Äthylacetat . | Max. | | 118, 115. |
| Benzol . . . | Max. | | 44, 51, 62, 65, 99, 114, 115. |
| Toluol . . . | konvex | | 62, 65. |
| Chlorbenzol . | konkav | | 51. |
| Nitrobenzol . | konkav-konvex. | | 65. |
| ɔform und Amylalkohol . . . . | kein Max. | | 45. |
| Amylacetat . . . . | kein Max. | | 45. |
| ˈljodid und Nitrobenzol . . . . | konkav | | 54. |
| bromid und Äthyljodid . . . . | konkav | | 40. |
| Methylalkohol . . | Max. | | 95. |
| Äthylalkohol . . . | Max. | | 95. |
| Aceton . . . . . | kein Max. | | 95. |
| Benzol . . . . . | konvex | | 89. |
| Benzoësäure . . . | — | | 86. |
| Äthylbenzoat . . . | — | | 86. |
| jodid und Methylalkohol . . . | Max. | | 12, 95, 109. |
| Äthylalkohol . . . | Max. | | 95. |
| Propylalkohol . . . | Max. | | 95. |
| Isopropylalkohol . . | Max. | | 95. |
| Isobutylalkohol . . . | kein Max. | | 95. |
| Aceton . . . . . . | Max. | | 95, 115. |
| Äthylacetat . . . . | Max. | | 115. |
| Benzol . . . . . . | kein Max. | | 95. |
| :yljodid und Methylalkohol . . | Max. | | 95. |
| Äthylalkohol . . . | Max. | | 95. |
| Propylalkohol . . . | Max. | | 95. |
| Isopropylalkohol . . | Max. | | 95. |
| Isobutylalkohol . . | Max. | | 95. |
| Amylalkohol . . . | Max. | | 95. |
| Toluol . . . . . | kein Max. | | 95. |
| ɔromid und Propylalkohol . . . | Max. | | 45. |
| Isobutylalkohol . . | Max. | | 45. |
| Amylalkohol . . . | Max. | | 45. |
| Äthylbutyrat . . . | kein Max. | | 45. |
| Amylacetat . . . . | kein Max. | | 45. |
| Toluol . . . . . | kein Max. | | 45. |
| jodid und Propylalkohol . . . | Max. | | 45, 116. |
| Isobutylalkohol . . . | kein Max. | | 45. |
| Amylacetat . . . . | kein Max. | | 45. |
| enchlorid und Benzol . . . . | gerade | | 115. |
| enbromid und Propylenbromid . | gerade | | 115. |
| Isobutylalkohol . | Max. | | 95. |
| Amylalkohol . . | Max. | | 95. |
| Amylacetat . . . | kein Max. | | 45. |
| Metaxylol . . . | kein Max. | | 95. |
| ɾlalkohol und Äthylalkohol . . | gerade | | 44, 118. |
| Äthyläther . . . | konvex | | 44, 77, 95. |
| Aceton . . . . | Max. | Het. | 48, 77, 95. |
| Methylacetat . . . | Max. | | 45, 95. |
| Äthylacetat . . . | Max. | | 95. |
| Methylcyanid . . | Max. | | 108. |
| Benzol . . . . . | Max. | | 44, 95, 114. |
| Toluol . . . . . | kein Max. | | 95. |
| Thymol . . . . | — | | 86. |
| Methylsalicylat . . | — | | 86. |
| alkohol und Propylalkohol . . . | kein Max. | | 95. |
| Äthyläther . . . . | konkav | | 22, 43, 77, 83, 112. |
| Aceton . . . . . | konkav | | 43, 104. |
| Äthylacetat . . . . | Max. | | 95. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Äthylalkohol und Methylcyanid | Max. | | 108. |
| Benzol | Max. | | 44, 62, 89, 95, 99, 103 |
| Toluol | Max. | | 62, 113. |
| Nitrobenzol | — | | 86. |
| Diphenylamin | — | | 86. |
| Pikrinsäure | — | | 86. |
| Äthylbenzoat | — | | 86. |
| Thymol | — | | 86. |
| Naphtalin | — | | 86. |
| Propylalkohol und Isobutylalkohol | kein Max. | | 95. |
| Äthylacetat | kein Max. | | 95. |
| Benzol | Max. | | 95, 114. |
| Toluol | Max. | | 95. |
| Isopropylalkohol und Äthylacetat | Max. | | 95. |
| Benzol | Max. | | 95, 114. |
| Toluol | kein Max. | | 95. |
| Tert. Butylalkohol und Benzol | Max. | | 114. |
| Isobutylalkohol und Benzol | Max. | | 95, 114. |
| Toluol | Max. | | 95. |
| Metaxylol | kein Max. | | 95. |
| Amylalkohol und Äthylbutyrat | kein Max. | | 45. |
| Amylacetat | Max. | | 45. |
| Benzol | konkav | | 113. |
| Toluol | kein Max. | | 95. |
| Orthoxylol | Max. | | 95. |
| Metaxylol | Max. | | 95. |
| Paraxylol | Max. | | 95. |
| Brombenzol | kein Max. | | 95. |
| Allylalkohol und Benzol | Max. | | 95. |
| Toluol | Max. | | 95. |
| Äthyläther und Aceton | konkav | | 21, 43, 95. |
| Benzol | konvex | | 44. |
| Nitrobenzol | konkav-konvex | | 54, 85, 86. |
| Anilin | konkav-konvex | | 85. |
| Äthylbenzoat | konkav-konvex | | 85, 86. |
| Methylsalicylat | konkav-konvex | | 85. |
| Terpentinöl | konkav-konvex | | 85, 86. |
| Paraldehyd und Acetaldehyd | konvex | | 46. |
| Aceton und Methylacetat | Max. | | 95. |
| Äthylacetat | kein Max. | | 95. |
| Benzol | konvex | | 30, 44. |
| Phenol | konkav | | 98. |
| Benzoësäure | — | | 86. |
| Äthylbenzoat | — | | 86. |
| Ameisensäure und Trimethylamin | Min. | | 4. |
| Pyridin | Min. | | 3, 34. |
| Picolin | Min. | | 34. |
| Essigsäure und Buttersäure | — | | 48. |
| Trimethylamin | Min. | | 4. |
| Triäthylamin | Min. | | 34. |
| Benzol | Max. | Het. | 28, 65, 73, 95, 115. |
| Toluol | Max. | | 65, 95, 115. |
| Metaxylol | Max. | | 95. |
| Diphenylamin | — | | 86. |
| Pikrinsäure | — | | 86. |
| Benzoësäure | — | | 86. |
| Salicylsäure | — | | 86. |
| Benzophenon | — | | 86. |
| Pyridin | Min. | | 3, 34, 115. |
| Picolin | Min. | | 4. |
| Propionsäure und Pyridin | Min. | | 3, 34. |
| Buttersäure und Brombenzol | Max. | | 95. |
| Valeriansäure und Monochloressigsäure | — | | 48. |
| Methylacetat und Benzol | kein Max. | | 62. |
| Äthylacetat und Äthylpropionat | gerade | | 113. |
| Äthylbutyrat | kein Max. | | 45. |

| | | |
|---|---|---|
| Äthylacetat und Benzol | Max. | 62, 95. |
| Benzol und Toluol | gerade | 113. |
| Chlorbenzol | gerade | 65. |
| Brombenzol | gerade | 65. |
| Nitrobenzol | — | 86. |
| Benzol und Diphenylamin | — | 86. |
| Benzoësäure | — | 86. |
| Äthylbenzoat | — | 86. |
| Naphtalin | — | 86. |
| Toluol und Äthylbenzol | gerade | 113. |
| Chlorbenzol | gerade | 65. |
| Brombenzol | gerade | 65. |
| Chlorbenzol und Brombenzol | gerade | 113. |

In der Tabelle beziehen sich die Ausdrücke wie „gerade" usw. auf die Dampfdruckkurve für die Flüssigkeit, $p = f(x_1)$. Unter „konkav" und „konvex" sind konkav und konvex nach der $x$-Achse zu verstehen: konkav ist also die Kurve, falls die Drücke größer sind als auf einer Geraden. Obwohl Beobachtungen über verdünnte Lösungen bisweilen Anweisungen über den Verlauf der fraglichen Kurve geben können, so ist doch nach Vollständigkeit in den Literaturangaben über solche Beobachtungen in der Tabelle nicht gestrebt worden. Het. bedeutet, daß die Substanzen jenseits einer gewissen Temperaturgrenze nur teilweise sich mischen: über dieselben vergleiche man den VI. Abschnitt, speziell die dort angeführte Tabelle. Es sind nur solche Paare von Substanzen in die Tabelle aufgenommen worden, welche bei den angewandten Temperaturen beide verflüssigt werden können: Gemische von „permanenten" Gasen und Flüssigkeiten sind also außer Betracht geblieben. Für die Literatur über solche Kombinationen, so weit sie nicht in diesem Buche behandelt ist, verweisen wir z. B. auf die Physikal. chem. Tabellen (3. Aufl.) von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER.

### c) Dampfdrucke und Zusammensetzungen von binären Gemischen.

1. F. B. ALLAN, J. phys. Chem. **2.** p. 120. 1898. — 2. ALLUARD, Ann. Chim. Phys. (4) **1.** p. 243. 1864. — 3. G. ANDRÉ, Compt. Rend. **125.** p. 1187. 1897. — 4. G. ANDRÉ, Compt. Rend. **126.** p. 1105. 1898. — 5. G. ANSDELL, Proc. R. S. L. **34.** p. 113. 1882. — 6. E. C. C. BALY, Phil. Mag. (5) **49.** p. 517. 1900. — 7. J. A. LE BEL, Compt. Rend. **88.** p. 912. 1879. — 8. M. BERTHELOT, Compt. Rend. **57.** p. 430. 1863. — 9. A. BINEAU, Ann. Chim. Phys. (3) **7.** p. 257. 1843. — 10. A. BLÜMCKE, WIED. Ann. **34.** p. 10. 1888; **36.** p. 911. 1889. — 11. C. H. BRINKMAN, Dissertation. Amsterdam. 1904. — 12. F. D. BROWN, J. Chem. Soc. **35.** p. 547. 1879. — 13. F. D. BROWN, J. Chem. Soc. **39.** p. 304. 1881. — 14. BUSSY ET H. BUIGNET, Compt. Rend. **59.** p. 673. 1864. — 15. A. BUTLEROW, LIEB. Ann. **162.** p. 228. 1872. — 16. A. CALM, Berl. Ber. **12.** p. 613. 1879. — 17. H. R. CARVETH, J. phys. Chem. **3.** p. 193. 1899. — 18. F. CAUBET, Liquéfaction des mélanges gazeux. Paris. 1903; Z. Phys. Chem. **40.** p. 257. 1902. — 19. G. CHANCEL, LIEB. Ann. **151.** p. 298. 1869. — 20. J. C. CHRISTENSEN, J. phys. Chem. **4.** p. 585. 1900. — 21. E. H. J. CUNAEUS, Dissertation, Amsterdam. 1900; Z. Physik. Chem. **36.** p. 232. 1901. — 22. J. DALTON, SCHWEIGG. Journ. **28.** p. 363. 1820. — 23. J. DALTON, nach J. BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie (5. Auflage). **1.** p. 512, 479. 1843. — 24. W. DEICKE, POGG. Ann. **119.** p. 156. 1863. — 25 C. DIETERICI, WIED. Ann. **62.** p. 616. 1900. — 26. F. DOLEZALEK, Z. Physik. Chem. **26.** p. 321. 1898. — 27. A. DRONKE, Dissertation, Marburg. 1862. — 28. E. DUCLAUX, Ann. Chim. Phys. (5) **7.** p. 264. 1876; **14.** p. 305. 1878. — 29. A. DUPRÉ, POGG. Ann. **148.** p. 236. 1873. — 30. M. R. EBERSOLE, J. phys. Chem. **5.** p. 239. 1901. — 31. E. ERLENMEYER, LIEB. Ann. **126.** p. 305, 1863. — 32. C. FRIEDEL, Compt. Rend. **81.** p. 152, 236. 1875. — 33. R. GAHL. Z. Physik. Chem. **33.** p. 178. 1900. — 34. J. A. GARDNER, Berl. Ber. **23.** p. 1587. 1890. — 35. O. GERBER, Dissertation. Jena. 1892. — 36. TH. GERLACH, Z. Anal. Chem. **24.** p. 106. 1885. — 37. H. GOLDSCHMIDT und E. J. CONSTAM, Berl. Ber. **16.** p. 2976. 1883. — 38. G. GORE. J. Chem. Soc. **22.** p. 368. 1869. — 39. G. GUGLIELMO, Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **1.** p. 242, 294. 1892. — 40. F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18.** p. 495. 1884. — 41. CH. M. A. HARTMAN, Dissertation. Leiden. 1899: Commun. Leiden. No. 43. 1899. — 42. J. K. HAYWOOD, J. phys. Chem. **1.** p. 232. 1897. — 43. J. K. HAYWOOD, J. phys. Chem. **3.** p. 317. 1899. — 44. J. K. HAYWOOD, J. Amer. Chem. Soc. **21.** p. 994. 1899. — 45. C. D. HOLLEY, J. Amer. Chem. Soc. **24.** p. 457. 1902. — 46. R. HOLLMANN, Z. Physik. Chem. **43.** p. 129. 1903. — 47. D. H. JACKSON and S. YOUNG, J. Chem. Soc. **73.** p. 922. 1898. — 48. G. W. KAHLBAUM, Studien über Dampfspannkraftsmessungen. Basel. 1893. — 49. DE KHANIKOF ET W. LOUGUININE, Ann. Chim. Phys. (4) **11.** p. 412. 1867. — 50. R. KNIETSCH, Berl. Ber. **34.** p. 4069. 1901. — 51. PH. A. KOHNSTAMM, Dissertation. Amsterdam. 1902. — 52. D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14.** p. 34. 1881. — 53. D. KONOWALOW, Berl. Ber. **17.** p. 1531. 1884. — 54. D. KONOWALOW, DRUD. Ann. **10.** p. 360. 1903. — 55. J. P. KUENEN, Arch. Néerl. **26.** p. 354. 1893; Z. Physik. Chem.

**11.** p. 38. 1893. — 56. J. P. KUENEN, Phil. Mag. (5) **40.** p. 173. 1895; **44.** p. 174. 1897; Z. Physik. Chem. **24.** p. 667. 1897. — 57. J. P. KUENEN and W. G. ROBSON, Phil. Mag. (5) **48.** p. 180. 1899; Z. Physik. Chem. **28.** p. 342. 1899. — 58. J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) **1.** p. 593. 1901; Z. Physik. Chem. **37.** p. 485. 1901. — 59. J. P. KUENEN and W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) **4.** p. 11. 1902. — 60. J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) **6.** p. 637. 1903. — 61. N. J. VAN DER LEE, Dissertation. Amsterdam. 1898; Z. Physik. Chem. **33.** p. 622. 1900. — 62. R. A. LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **40.** p. 398. 1895; **46.** p. 42. 1898. — 63. R. A. LEHFELDT, Phil. Mag. (5) **47.** p. 284. 1899. — 64. C. LINDE, Z. ges. Kälte-Industrie. **5.** p. 197. 1893. — 65. C. E. LINEBARGER, J. Amer. Chem. Soc. **17.** p. 615, 690. 1895; Chem. Centralblatt. 1895. II. p. 585, 809. — 66. E. LINNEMANN, LIEB. Ann. **136.** p. 37. 1865. — 67. C. A. LOBRY DE BRUYN, Ak. v. Wet. Amsterdam. 1902. p. 155. — 68. G. LUNGE, Berl. Ber. **11.** p. 370. 1878. — 69. J. W. MALLET, Amer. Chem. J. **19.** p. 804. 1897. — 70. C. MARIGNAC, Ann. Chim. Phys. (3) **39.** p. 184. 1853. — 71. E. MITSCHERLICH, POGG. Ann. **18.** p. 152. 1830. — 72. A. NAUMANN, Berl. Ber. **10.** p. 1421, 1819, 2014, 2099. 1877. — 73. W. NERNST, Z. Physik. Chem. **8.** p. 110. 1891. — 74. W. A. NOYES and R. R. WARFEL, J. Amer. Chem. Soc. **23.** p. 463. 1901. — 75. S. PAGLIANI und A. EMO, Atti R. Acc. Torino **18.** p. 67. 1882. — 76. E. P. PERMAN, J. Chem. Soc. **83.** p. 1168. 1903. — 77. J. H. PETTIT, J. Phys. Chem. **3.** p. 349. 1899. — 78. J. PIERRE et E. PUCHOT, Compt. Rend. **73.** p. 599, 778. 1871; Ann. Chim. Phys. (4) **26.** p. 145. 1872. — 79. J. PIERRE, Compt. Rend. **74.** p. 224. 1872. — 80. J. PIERRE et E. PUCHOT, Compt. Rend. **74.** p. 511. 1872. — 81. J. PLÜCKER, POGG. Ann. **92.** p. 193. 1854. — 82. N. QUINT, Dissertation. Amsterdam. 1900. — 83. W. RAMSAY and S. YOUNG, J. Chem. Soc. **51.** p. 755. 1887. — 84. F.-M. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (5) **1.** p. 262. 1874. — 85. F.-M. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (6) **15.** p. 375. 1888; Z. Physik. Chem. **2.** p. 353. 1888. — 86. F.-M. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (6) **20.** p. 297. 1890. — 87. Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (6) **4.** p. 521. 1902. — 88. V. REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) **15.** p. 262. 1845. — 89. V. REGNAULT, Mém. de l'Acad. des Sc. **26.** p. 715. 1862. — 90. H. W. B. ROOZEBOOM, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas. **3, 4, 5, 6.** 1884—1887; Z. Physik. Chem. **2.** p. 449. 1888. — 91. H. E. ROSCOE and W. DITTMAR, LIEB. Ann. **112.** p. 327. 1859. — 92. H. E. ROSCOE, LIEB. Ann. **116.** p. 203. 1860. — 93. H. E. ROSCOE, LIEB. Ann. **121.** p. 353. 1862. — 94. H. E. ROSCOE, LIEB. Ann. **125.** p. 319. 1863; J. Chem. Soc. **15.** p. 270. 1862. — 95. G. RYLAND, Amer. Chem. J. **22.** p. 384. 1899. — 96. SCHÖNFELD, LIEB. Ann. **95.** p. 1. 1855. — 97. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Physik. Chem. **35.** p. 459. 1900. — 98. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Physik. Chem. **39.** p. 485. 1902. — 99. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Physik. Chem. **47.** p. 445. 1904. — 100. J. SETCHENOW, Ann. Chim. Phys. (6) **25.** p. 226. 1892. — 101. G. TAMMANN, WIED. Ann. **32.** p. 683. 1887. — 102. A. E. TAYLOR, J. Phys. Chem. **4.** p. 355. 1900. — 103. E. F. THAYER, J. Phys. Chem. **2.** p. 382. 1898. — 104. E. F. THAYER, J. Phys. Chem. **3.** p. 36. 1899. — 105. T. E. THORPE, J. Chem. Soc. **35.** p. 544. 1879. — 106. T. E. THORPE, J. Chem. Soc. **71.** p. 920. 1897. — 107. H. TOPSÖE, Berl. Ber. **3.** p. 403. 1870. — 108. C. VINCENT et DELACHANEL, Ann. Chim. Phys. (5) **20.** p. 207. 1880. — 109. J. A. WANKLYN, Proc. R. S. L. **12.** p. 534. 1863; LIEB. Ann. **128.** p. 238. 1863. — 110. A. WINKELMANN, WIED. Ann. **39.** p. 1. 1890. — 111. WOUKOLOF, Compt. Rend. **108.** p. 674. 1889. — 112. A. WÜLLNER, POGG. Ann. **129.** p. 353. 1866. — 113. S. YOUNG, J. Chem. Soc. **81.** p. 768. 1902; **83.** p. 68. 1903; Fractional Distillation, MACMILLAN and Co. 1903. — 114. S. YOUNG and E. C. FORTEY, J. Chem. Soc. **81.** p. 717, 739. 1902; **83.** p. 45. 1903. — 115. J. VON ZAWIDZKI, Z. Physik. Chem. **35.** p. 129. 1900. — 116. J. VON ZAWIDZKI, Z. Physik. Chem. **46.** p. 21. 1903.

## G. Thermische Größen.

Es mögen hier einige Andeutungen über das Verhalten der verschiedenen rein thermischen Konstanten bei Gemischen gegeben werden. Wir betrachten zunächst die

### 1. Verdampfungs- und Kondensationswärme.

Diese Größen sind in den früheren thermodynamischen Formeln mit $w_{12}$ und $w_{21}$ bezeichnet worden; dieselben hängen nach ihrer Definition von der Zusammensetzung des Gemisches ab, und die direkte Bestimmung würde also schon für Gemische zweier bestimmter Substanzen eine viel umfassendere und verwickeltere Arbeit erfordern als bei einheitlichen Stoffen. Nur für Maximum- und Minimumgemische könnte die Bestimmung in der nämlichen Weise wie für einheitliche Stoffe geführt werden; für dieselben ist nämlich, dem konstanten Gehalte zufolge,

$$w_{12} = t\eta_{12} = t(\eta_1 - \eta_2) \text{ und } w_{21} = t\eta_{21} = t(\eta_2 - \eta_1),$$

und hat also die Verdampfungswärme die gewöhnliche Bedeutung.

Für ein Gemisch von bestimmter Zusammensetzung ist im allgemeinen:

$$t\frac{dp}{dt_{x_1}} = \frac{w_{21}}{v_{21}} \text{ und } t\frac{dp}{dt_{x_2}} = \frac{w_{12}}{v_{12}},$$

und es lassen sich daher die fraglichen Größen aus Bestimmungen von Dampfdrucken bei verschiedenen Temperaturen herleiten, falls nur $v_{21}$ und $v_{12}$, die Volumänderungen bei der Mischung der Phasen, bekannt sind. Für Maximumgemische ist nach dem oben Gesagten:

$$t\frac{dp}{dt_{x_1}} = \frac{w_{21}}{v_{21}} = \frac{w_{12}}{v_{12}} = t\frac{dp}{dt_{x_2}} .$$

Aus Messungen über Dampfdrucke des Maximumgemisches von Kohlensäure und Äthan haben Kuenen und Robson[1] bei niedriger Temperatur, wo die Volumgrößen nach den Gasgesetzen ausgerechnet werden konnten, die Verdampfungswärme nach dieser Formel bestimmt. Die Messungen ergaben beispielsweise bei $-65^0$ für die Größe $\frac{dp}{dt}$ in Atmosphären den Wert 0,209; das Volum des Dampfes ergab sich pro Gramm des Gemisches zu 91 cc; hieraus erhält man für $w_{12}$ den Wert von 89 Kalorien.

Es wurde diese Größe dann mit den Verdampfungswärmen der Komponenten verglichen; bei der nämlichen Temperatur wurde für dieselben 95 ($CO_2$) und 114 (Äthan) gefunden. Die Verdampfungswärme des Gemisches ist also relativ klein.

Vergleicht man statt der Verdampfungswärmen selbst die inneren Verdampfungswärmen, welche man erhält durch Subtraktion der äußeren Arbeit, so findet man 79 für das Gemisch und 86 und 100 für die Komponenten; auch dann zeigt sich also die nämliche Beziehung. Schließlich kann man noch die Vergleichung in der Weise anstellen, daß die fraglichen Größen für die tatsächlich im Maximumgemisch enthaltenen Massen der Komponenten ausgerechnet und deren Summe mit der Verdampfungswärme des Gemisches verglichen werden; auf diese Weise ergeben sich 91 Kalorien gegen 79 für das Gemisch.

Die gefundene Relation erklärt sich schon daraus, daß die kritische Temperatur des Gemisches niedriger ist als diejenige der Komponenten und deshalb die latente Wärme bei der gleichen Temperatur auch niedriger ausfallen muß. Dieser Zusammenhang läßt sich auch molekulartheoretisch formulieren. Nach der Theorie von Van der Waals ist die innere latente Wärme gleich $a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)$, wo 1 und 2 sich wieder auf die Flüssigkeit und den Dampf beziehen und $a$ die Attraktionskonstante in der Zustandsgleichung vorstellt. Es ist nämlich nach einem bekannten Gesetze der Thermodynamik:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}_t = t\frac{\partial p}{\partial t}_v - p,$$

wo $\varepsilon$ die Energie darstellt. Weiter ist nach der Zustandsgleichung

$$p = \frac{Rt}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

und deshalb

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}_t = \frac{a}{v^2}$$

[1] J. P. Kuenen & W. G. Robson, Phil. Mag. (6) **4**. p. 129 ff.

und

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon_v = \int_v^\infty \frac{a}{v^2}\, dv = \frac{a}{v}.$$

Diese Größe bedeutet die Energieabnahme bei der Kompression von einem sehr großen Volum auf das Volum $v$ und die Energiedifferenz der Substanz im dampfförmigen und flüssigen Zustande, d. h. die fragliche innere latente Wärme, ist daher gleich

$$\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}.$$

Vernachlässigt man das Glied $\frac{a}{v_2}$ und setzt noch $v_1 = b$, so reduziert sich das Ergebnis auf $\frac{a}{b}$, d. h. auf eine Größe, welche der ungespalteten kritischen Temperatur proportional ist; damit bestätigt sich der oben erwähnte Zusammenhang mit dem kleinen Werte der letzteren Größe beim Maximumgemische. Wie wir ausführlich besprachen, hängt diese Tatsache mit einem kleinen Werte der gegenseitigen Attraktionskonstante $a_{12}$ zusammen.

## 2. Mischungswärme.

Die oben angestellten Betrachtungen geben uns einen Ansatz für die Diskussion der Mischungswärme zweier Stoffe; dieselbe ist nämlich augenscheinlich der Summe der Energieabnahme bei der Mischung und der bei der Mischung geleisteten äußeren Arbeit gleich; für diese Energieabnahme läßt sich schreiben: die Summe der Energien der Bestandteile vermindert um die Energie des Gemisches, und daher auch: die Energieverminderung des Gemisches bei der Kompression von einem sehr großen auf das wirkliche Volum vermindert um die Summe der nämlichen Größen für die Komponenten, wie schon auf p. 127 ausgesprochen wurde. Nun wurde oben gezeigt, wie diese Energiegrößen aus der Beziehung zwischen $p$, $v$ und $t$ erhalten werden können. Die Rechnung kann in nämlicher Weise mit anderen Formen der Zustandsgleichung wie mit der ursprünglichen durchgeführt und auch in einem gegebenen Falle unabhängig von jeder Gleichung unmittelbar auf die Beobachtungsdaten basiert werden.

Die oben (p. 135) angestellte Berechnung der Verdampfungswärme ist nur eine Anwendung in einem besonderen Falle der Berechnung von Energieänderungen bei Änderung des Volums; dort wurde ein relativ kleiner Wert für das Gemisch Äthan-Kohlensäure gefunden: offenbar deutet dieses also auch auf einen negativen Wert der Mischungswärme hin, d. h, auf Wärmeabsorption bei der Mengung von flüssiger Kohlensäure mit flüssigem Äthan, was auch mit der kleinen Attraktion in gutem Einklang ist: die Mischungswärme der Dämpfe ist jedenfalls relativ so klein, daß dieselbe vernachlässigt werden darf.

Nach dem obigen Schema hat MARGULES[1] die Mischungswärme von Kohlensäure und Stickstoff nach den Isothermenbeobachtungen von ANDREWS berechnet: auch hier ergab sich ein kleiner negativer Wert.

Nimmt man die WAALSsche Gleichung, wie oben, als gültig an, so ergibt sich für die Mischungswärme, mit Vernachlässigung der äußeren Arbeit, von zwei Flüssigkeiten

$$w = \frac{a_x}{b_x} - \frac{a_1(1-x)}{b_1} - \frac{a_2 x}{b_2},$$

[1] M. MARGULES, Wien. Ber. **97**. p. 1399. 1888.



wie schon früher (p. 128) dargetan wurde. Die Mischungswärme hängt also nach der Zustandsgleichung sowohl von der Attraktion wie von den Volumen der Komponenten und Gemische und deshalb von der Volumänderung bei der Mengung ab: dasselbe kann aber auch von vornherein, unabhängig von einer speziellen Form der Zustandsgleichung, eingesehen werden und gilt im allgemeinen für assoziierende wie für normale Stoffe. Diese Auffassung läßt sich noch etwas näher präzisieren, indem man die gewöhnliche Mischungswärme bei konstantem Drucke in zwei Teile gespalten denkt: die Mischungswärme bei konstantem Volum und die Wärmeentwickelung bei der eintretenden Volumänderung; die bei letzterer geleistete äußere Arbeit braucht nicht in Betracht gezogen zu werden. Diese Wärmeentwickelung hängt dem Vorzeichen nach von der Volumänderung bei der Mengung ab, muß bei einer Kontraktion positiv und bei einer Ausdehnung negativ sein. Betrachten wir jetzt das Vorzeichen der bei Gemischen tatsächlich beobachteten Volumänderungen und Wärmetönungen, so ersehen wir (Tabelle auf p. 142), daß in manchen Fällen Kontraktion mit Wärmeentwickelung und Ausdehnung mit Wärmeabsorption kombiniert vorkommt; wo dieses nicht der Fall ist, findet man immer Kontraktion mit Abkühlung zusammengehend, niemals umgekehrt Ausdehnung mit Wärmeentwickelung; hieraus geht hervor, daß die Wärmetönung bei der Mischung ohne Volumänderung immer relativ klein ist und fast ausnahmslos in einer Wärmeabsorption besteht. Diese Tatsache hängt wohl mit der schon früher hergeleiteten Eigenschaft zusammen, daß die gegenseitige Anziehung von Substanzen gewöhnlich einen relativ kleinen Wert aufweist.

Schon im vorigen Abschnitte haben wir gesehen, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen der Wärmetönung bei der Vermischung der Flüssigkeiten und den Dampfdrucken bemerkbar ist: wo die Dampfdruckkurve eine Gerade ist, ist auch die Wärmetönung, wie auch die Volum änderung bei der Vermischung, äußerst gering; im großen und ganzen findet sich die Regel bestätigt, daß, je größer die Wärmeentwickelung ist, um so kleiner die Dampfdrucke der Gemische sind und umgekehrt: auffallend ist beispielsweise die hohe Wärmeentwickelung bei der Vermischung von Chloroform und Aceton, welche einen minimalen Dampfdruck besitzen. Die Gemische mit hohen Dampfdrucken, beziehungsweise mit einem Maximum, kühlen sich bei der Mischung ab. Ein extremer Fall wird uns von denjenigen Stoffen geboten, welche sich nur unvollständig mischen können; auf diese kommen wir im nächsten Abschnitte zurück. S. Young[1] hat bemerkt, daß bei großer chemischer Ähnlichkeit der Komponenten eines Gemisches die Dampfdrucke wenig von der geraden Linie abweichen und die Volumänderungen und Wärmetönungen auch geringfügig sind. Was die Gemische von abnormen Stoffen anbetrifft, so folgen dieselben keiner allgemeinen Regel: bisweilen, wie bei Methylalkohol und Wasser, findet eine große Wärmeentwickelung statt, während z. B. das höhere Glied der Alkoholreihe, Propylalkohol, mit Wasser eine Wärmeabsorption bedingt: da bei der Mengung von abnormen Stoffen wahrscheinlich die Aufhebung der Assoziation eine erhebliche Rolle spielt und letztere wohl als eine eigentümliche Äußerung von großer Attraktion anzusehen ist, so würde dieselbe an sich eine Abkühlung bedingen, wie tatsächlich bei Propylalkohol beobachtet wird, und die erhebliche Wärmeentwickelung bei den beiden niedrigeren Gliedern muß daher von der großen Kontraktion bedingt sein, welche ihrerseits als Folge der molekularen Umsetzungen bei der Vermischung aufzufassen ist; wahrscheinlich ist diese auf eine größere Attraktion auf Wasser bei den ersten Gliedern als bei den höheren Gliedern zurückzuführen, oder möglicherweise auf gegenseitige Assoziation.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß das Vorzeichen der Wärme-

[1] S. Young, Fractional Distillation. Macmillan. 1903. p. 40.

tönung bisweilen von den relativen Mengen der Stoffe abhängt, z. B. für die höheren Alkohole mit Wasser nach YOUNG [1] und für Chloroform mit Äthylalkohol nach BUSSY und BUIGNET. [2]

### 3. Allgemeiner Ausdruck für die Wärmetönung.

Die Wärmeentwickelung bei einer beliebigen Umsetzung unter konstantem Drucke läßt sich bekanntlich nach GIBBS folgenderweise thermodynamisch formulieren. Nach dem ersten Hauptsatze der Thermodynamik ist die in einer Umwandlung absorbierte Wärmemenge gleich der Summe der Zunahme der inneren Energie $\varepsilon$ und der geleisteten äußeren Arbeit, daher gleich $\varepsilon' - \varepsilon + p(v' - v)$ oder auch gleich der Vermehrung der Größe $\varepsilon + pv$, und schließlich die Wärmeentwickelung gleich der Verminderung dieser Funktion. Nach der Gleichung $\zeta = \varepsilon - \eta t + pv$ kann auch

$$\varepsilon + pv = \zeta + \eta t = \zeta - t\frac{\partial \zeta}{\partial t}$$

geschrieben werden. Es ist also die Wärmetönung gleich der Verminderung der Funktion $\zeta - t\dfrac{\partial \zeta}{\partial t}$.

### 4. Auflösung der [illegible]hase in der anderen.

Wenden wir dieses Gesetz [illegible]ise auf die schon erledigte Auflösung einer kl[illegible] Phase[illegible] in der [illegible]koexistierenden Phase an, so bestätigt sich [illegible]ort (p[illegible]sultat. Hat man nämlich $n_1$ und $n_2$ [illegible] er[illegible]neinander und denkt man sich diese v[illegible] d[illegible]$_2$ Moleküle der Substanz $b$ enthalten un[illegible]lben [illegible] $(n_1 x_1 + n_2 x_2) : (n_1 + n_2)$ zukommen. Fü[illegible] Vermehrung von [illegible] d[illegible] $x_1$, ergibt sich daraus $x_1' - x_1 = n_2$ [illegible] $- x_1) : (n_1 + n_2)$.

Nennt man $\zeta_1'$ das Potential [illegible]e pro Molekül nach der Vermischung und nimmt man $n_2$ sehr klein, so ist

$$\zeta_1' = \zeta_1 + \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}\,\frac{n_2(x_2 - x_1)}{n_1 + n_2}$$

und deshalb für die ganze Phase:

$$(n_1 + n_2)\,\zeta_1' = (n_1 + n_2)\,\zeta_1 + n_2\,(x_2 - x_1)\,\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}\,.$$

Der Potentialzuwachs ist also gleich

$$(n_1 + n_2)\,\zeta_1' - n_1\,\zeta_1 - n_2\,\zeta_2 = n_2\left\{\zeta_1 - \zeta_2 + (x_2 - x_1)\,\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}\right\} = 0$$

$$\text{wegen (p. 28)}\quad \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2} \quad \text{und} \quad \zeta_1 - x_1\,\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = \zeta_2 - x_2\,\frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}\,.$$

Für die Wärmeentwickelung $Q$ erhält man daher:

$$Q = -d\left\{\zeta - t\,\frac{\partial \zeta}{\partial t}\right\} = n_2 t\left\{\eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\,\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right\} = n_2 t\,\eta_{21}\,,$$

in Übereinstimmung mit dem auf p. 40 gefundenen.

---

[1] S. YOUNG & E. C. FORTEY, J. Chem. Soc. **81.** p. 738. 1902. — [2] BUSSY et H. BUIGNET, Compt. Rend. **59.** p. 672. 1864; **64.** p. 330. 1867.

### 5. Verdünnung eines Gemisches.

In der Folge soll angenommen werden, daß der Dampf den Gasgesetzen folgt und das Flüssigkeitsvolum zu vernachlässigen ist: wir können dann einen einfachen Ausdruck für die Verdünnungswärme herleiten, von welcher die klassische von KIRCHHOFF[1] für Lösungen erhaltene Formel einen besonderen Fall bildet.

Wir denken uns ein flüssiges Gemisch und eine kleine Menge der einen Komponente und wollen die Wärme berechnen, welche frei wird, wenn letztere dem Gemische zugesetzt wird; es werden z. B. $n_a'$ Moleküle der ersten Komponente $a$ dem Gemische $n_a + n_b$ zugefügt. Der Molenbruch $x_1 = n_b : (n_a + n_b)$ ändert sich dann in $x_1' = n_b : (n_a + n_b + n_a')$ und deshalb $x_1' - x_1 = - x_1 n_a' : (n_a + n_b + n_a')$; für das Potential eines Moles hat man also, bei kleinem Werte von $n_a'$, gerade wie oben:

$$\zeta_1' = \zeta_1 - \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} \frac{x_1 n_a'}{n_a + n_b + n_a'}.$$

Das Gesamtpotential war anfänglich $\zeta_1 (n_a + n_b) + \zeta_{a1} n_a'$, und es ist nach der Mischung gleich $\zeta_1'(n_a + n_b + n_a')$; der Zuwachs des Potentials ist also gleich $\left(\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - \zeta_{1a}\right) n_a'$. Für die gesuchte Mischungswärme läßt sich also jetzt schreiben:

$$Q = - n_a' \left\{\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - \zeta_{1a} - t \frac{\partial}{\partial t}\left(\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - \zeta_{1a}\right)\right\}.$$

Den Gleichgewichtsbedingungen zufolge können wir hierin den Ausdruck $\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}$ durch $\zeta_2 - x_2 \frac{\partial \zeta_2}{\partial x_2}$ und $\zeta_{1a}$ durch $\zeta_{2a}$ ersetzen; überdies ist nach den Gasgesetzen (p. 45):

$$\zeta_2 = Rt - Rt \log v_2 + Rt\{(1 - x_2) \log (1 - x_2) + x_2 \log x_2\} + Px_2 + Q.$$

Aus diesen Gleichungen geht also hervor:

$$\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} = Rt + Rt \log \frac{p(1 - x_2)}{Rt} + Q$$

und

$$\zeta_{1a} = Rt + Rt \log \frac{p_a}{Rt} + Q$$

und deshalb auch:

$$\zeta_1 - x_1 \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - \zeta_{1a} = Rt \log \frac{p(1 - x_2)}{p_a},$$

wo $p$ den Dampfdruck des Gemisches und $p_a$ den Dampfdruck der Substanz $a$ in reinem Zustande angeben.

Bei der Berechnung des partiellen Differentialquotienten nach $t$ ($x_1$ und $p$ konstant) in $Q$ braucht $p$ nicht als konstant betrachtet zu werden, da ja $\frac{\partial \zeta_1}{\partial p} = v_1$ für die Flüssigkeit vernachlässigt werden kann. Man kann also die partielle Differentiation nach $t$ durch die Differentiation bei konstantem $x_1$ längs der Grenzkurve ersetzen, und diese Operation darf natürlich auch auf das zweite Glied der letzten Gleichung angewandt werden. Führt man also die Differentiation aus, so ergibt sich unmittelbar:

[1] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **103**. p. 454. 1856; **104**. p. 485. 1857.

$$Q = n_a' R t^2 \frac{d}{dt} \left\{ \log \frac{p(1-x_2)}{p_a} \right\}_{(x_2 = \text{konstant})}.[1]$$

Die fragliche Wärmetönung ergibt sich daher als eine Funktion des Partialdruckes $p(1-x_2)$ der ersten Substanz $a$ und des Dampfdruckes der nämlichen Substanz in reinem Zustande $p_a$; die KIRCHHOFFsche Formel für eine Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes ergibt sich, indem $x_2 = 0$ eingesetzt wird, da $x$ sich dann auf die gelöste Substanz zu beziehen hat. Für die Prüfung der obigen Formel stehen noch keine Beobachtungen zur Verfügung.

Für weitere ähnliche Rechnungen in anderen Fällen verweisen wir auf DUHEMS Arbeiten, wo jedoch etwas abweichende Rechnungsweisen verwendet werden.

### 6. Spezifische Wärme.

Für diese Größe gelten gewisse bekannte thermodynamische Beziehungen, welche auch auf Gemische unveränderlicher Zusammensetzung anwendbar sind. Nennt man die spezifischen Wärmen bei konstantem Volum und bei konstantem Drucke resp. $c_v$ und $c_p$, so lauten dieselben:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = t \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial c_p}{\partial p} = -t \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}, \quad c_p - c_v = t \frac{\partial p}{\partial t_v} \frac{\partial v}{\partial t_p}.$$

Aus Isothermenbeobachtungen, resp. Zustandsgleichungen, können also die spezifischen Wärmen berechnet werden.

Nach der einfachen Zustandsgleichung ist $c_v$ nur von der Temperatur, nicht von der Dichtigkeit abhängig: es ist nämlich $\frac{\partial p}{\partial t}$ konstant und deshalb $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$. Für gewisse einheitliche Stoffe werden letztere Gleichungen von Beobachtungen von RAMSAY und YOUNG[2] bestätigt, und das nämliche Gesetz wird auch wohl für normale Gemische annäherungsweise gelten. Rechnungen darüber stehen noch fast aus.

Für $c_p$ gilt diese Regel niemals: auch der Einfluß der Temperatur ist für die beiden Größen $c_p$ und $c_v$ fundamental verschieden: beim kritischen Punkte wird erstere Größe unendlich groß, während $c_v$ immer endliche Werte behält.

### Vergleichung von Gemischen mit den Komponenten.

Für diese Vergleichung stehen einige Beobachtungsreihen zur Verfügung. Gewisse Flüssigkeitspaare folgen in bezug auf ihre spezifische Wärme einem einfachen Mischungsgesetze, d. h. dieselbe läßt sich aus den spezifischen Wärmen $c_a$ und $c_b$ der Bestandteile nach der Formel

$$c = c_a(1-x) + c_b x$$

berechnen. Diese Regel trifft nach Messungen von SCHÜLLER[3] für die Paare: Chloroform-Benzol, Chloroform-Schwefelkohlenstoff und Benzol-Schwefelkohlenstoff zu. Mischungen, welche Äthylalkohol enthalten, ergeben nach demselben Beobachter zu hohe Werte für $c$; untersucht wurden: Gemische mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser. Das nämliche gilt für die Mehrzahl der

---

[1] Diese Formel wurde zuerst von W. NERNST (Theor. Chemie, Erste Aufl., p. 106. 1893) erhalten. Weiter: P. DUHEM, Diss. et Mélanges, III. p. 103. 1894; Traité Elém. de Mécanique Chimique, IV. p. 170. 211. 1800. — [2] W. RAMSAY & S. YOUNG, Phil. Mag. (5) 24. p. 196. 1887. — [3] I. sertation. Bonn. 1869; P. A. Erg. V. p. 116, 192. 1871.

von Anderen geprüften Gemische.[1] Die spezifischen Wärmen der Alkohol-Wasser-Gemische liegen sogar teilweise oberhalb der spezifischen Wärme des Wassers und weisen daher ein Maximum auf. Dieses gilt auch nach späteren Untersuchungen[2] für andere Glieder der Alkoholreihe. Ausnahmsweise ist die spezifische Wärme eines Flüssigkeitsgemisches kleiner als nach der Mischungsregel berechnet, wie bei Gemischen von Ameisensäure mit Wasser[3] und von Schwefelkohlenstoff mit Chloroform[4]. Lösungen von festen Stoffen in Wasser bilden auch fast alle Ausnahmen von der Mischungsregel: die meisten Salze liefern Lösungen mit kleineren Werten von $c$, als aus dem Gesetze folgen würden.[5]

Die hier verwendete spezifische Wärme ist die gewöhnliche spezifische Wärme bei konstantem Drucke; man könnte nun vermuten, daß ein abnormer Wert für diese Größe von einer größeren Ausdehnung bei der Erwärmung bedingt wäre und daß also die Größe $c_v$, welche sich nicht unmittelbar wahrnehmen, aber nach der obigen Formel berechnen läßt, eine normale Größe aufweisen würde. Man könnte nämlich erwarten, daß diejenigen Gemische, welche sich bei der Vermengung kontrahieren — und das ist für viele Alkoholgemische in der Tat der Fall — einen relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten und deshalb einen abnorm hohen Wert für $c_p$ aufweisen sollten. Auf Grund dieser Betrachtungen hat DRECKER[6] den Wert von $c_v$ aus den Messungen von SCHÜLLER nach eigenen Beobachtungen über $\frac{dp}{dv}$ und $\frac{dv}{dt}$ für die verschiedenen Gemische berechnet. Dabei ergab sich, das für die erstgenannten Gemische die Mischungsregel auch für $c_v$ gilt, und daß für die abweichenden Gemische die Ausdehnungsarbeit wohl, wie zu erwarten war, relativ hoch ausfällt, und also die Abnormität in $c_v$ weniger auffallend hervortritt, daß aber dieselbe doch nicht verschwindet. Die exzeptionell hohen Werte für die spezifische Wärme sind daher nicht ausschließlich von Volumänderungen bedingt, sondern auch teilweise von Molekularänderungen, welche sich nicht in Volumänderungen offenbaren. Man könnte nun weiter versuchen, die großen spezifischen Wärmen mit einer Wärmeentwickelung bei der Vermischung in Verbindung zu bringen, aber dagegen spricht schon die Kombination Propylalkohol und Wasser, welche bei der Vermischung Wärme absorbieren und doch große spezifische Wärmen besitzen.

Es wäre interessant, solche Rechnungen auch auf andere Gemische anzuwenden und weitere systematische Beobachtungen über die spezifische Wärme typischer Flüssigkeitsgemische anzustellen; wahrscheinlich wird sich dabei u. a. ein Einfluß einer etwaigen Abnormität der Komponenten oder Gemische selbst feststellen lassen; aber daß dieselbe für sich allein nicht eine vollständige Erklärung der Abweichungen liefern kann, wird durch das Vorhandensein der assoziierenden Flüssigkeit Schwefelkohlenstoff in einigen der der Mischungsregel folgenden Gemischen bewiesen. Ein weiteres Eingehen auf diese interessante Frage scheint dem Verfasser bei der heutigen Unvollständigkeit unserer Erfahrung auf diesem Gebiete verfrüht.

---

[1] Z. B. BUSSY & H. BUIGNET, Compt. Rend. **64.** p. 330, 1867; A. DUPRÉ & F. J. M. PAGE, Phil. trans. **159.** p. 591. 1869; W. F. MAGIE, Phys. Rev. **9.** p. 65. 1899; **13.** p. 91. 1901; C. FORCH, DRUDES Ann. **12.** p. 202. 1903; A. EMO, Beibl. 6. p. 662. 1882. — [2] E. LECHER, Wien. Ber. **76.** p. 1. 1877; F. ZETTERMANN, J. de Phys. **10.** p. 312. 1881; S. PAGLIANI, N. Cim. (3) **12.** p. 229. 1883; Beibl. 7. p. 449. 1883. — [3] C. LÜDEKING, nach E. VAN AUBEL, Phys. Z. **1.** p. 282. 1900. — [4] BUSSY & H. BUIGNET, l. c. — [5] Z. B. C. MARIGNAC, LIEB. Ann. Suppl. VIII. p. 335. 1876; J. THOMSEN, POGG. Ann. **142.** p. 337. 1871; K. PUSCHL, Monatshefte f. Chem. **22.** p. 77. 1901. — [6] J. DRECKER, WIED. Ann. **20.** p. 870. 1883.

## Volumänderung und Wärmeentwickelung bei der Vermischung von Flüssigkeiten.

| | $\Delta v$ % | $Q$ | |
|---|---|---|---|
| Wasser und Methylalkohol | − 2,98 | + 7°,85 | 3.4. |
| Äthylalkohol | (54 : 46) − 3,57 | + 8°,30 | 1. |
| | − 2,56 | + 2°,95 | 4. |
| Propylalkohol | − 1,42 | − 1°,15 | 4. |
| Tert. Butylalkohol | − 1,60 | − 1°,05 | 5. |
| Essigsäure | − 1,20 | — | 1. |
| Cyanwasserstoff | (50 : 50) − 5,35 | − 9°,75 | 1. |
| Schwefelkohlenstoff und Amylen | + 0,31 | — | 3. |
| Chloroform | (50 : 50) + 0,65 | − 5°,10 | 1. |
| | + 0,69 | — | 3. |
| Äthylalkohol | (62,8 : 37,7) + 1,70 | − 5°,90 | 1. |
| | + 0,73 | — | 3. |
| Äthyläther | (60,6 : 39,4) + 0,29 | − 3°,60 | 1. |
| | + 0,16 | — | 3. |
| Aceton | + 1,21 | − 9°,85 | 4. |
| Methylal | + 1,22 | − 6°,5 | 4. |
| Benzol | + 0,69 | — | 3. |
| Hexan und Oktan | − 0,053 | + 0°,06 | 4. |
| Äthylalkohol | | − 2°,55 | 4. |
| Propylalkohol | | − 2°,40 | 4. |
| Isobutylalkohol | | − 2°,35 | 4. |
| Isoamylalkohol | | − 1°,85 | 4. |
| Benzol | + 0,52 | − 4°,7 | 4. |
| Amylen und Chloroform | − 0,15 | + | 3. |
| Äthyläther | − 0,05 | + | 3. |
| Benzol | + 0,11 | — | 3. |
| Chloroform und Äthylalkohol | : 8,8) + 0,04 | − 2°,40 | 1. |
| | : 39,3) − 0,33 | + 2°,40 | |
| | − 0,25 | + | 3. |
| Äthyläther | : 33,3) − 1,30 | + 14°,40 | 1. |
| | − 1,09 | + | 3. |
| Aceton | − 0,23 | + 12°,4 | 4. |
| Benzol | + 0,18 | — | 3. |
| Tetrachlorkohlenstoff und Äthylacetat | + 0,03 | + 0°,55 | 4. |
| Benzol | − 0,13 | − 0°,69 | 4. |
| Toluol | − 0,07 | + 0°,25 | 4. |
| Chlorbenzol | − 0,12 | − 0°,4 | 4. |
| Äthylenchlorid und Benzol | + 0,34 | − 0°,35 | 4. |
| Methylalkohol und Äthylalkohol | + 0,004 | − 0°,10 | 4. |
| Benzol | − 0,01 | − 3°,8 | 4. |
| Äthylalkohol und Äthyläther | (45,3 : 54,7) − 0,91 | − 3°,60 | 1. |
| | − 0,69 | + | 3. |
| Benzol | + 0,02 | — | 3. |
| | + 0,00 | − 4°,2 | 4. |
| Propylalkohol und Benzol | + 0,05 | − 4°,65 | 4. |
| Isobutylalkohol und Benzol | + 0,16 | − 6°,35 | 4. |
| Isoamylalkohol und Benzol | + 0,23 | − 5°,25 | 4. |
| Äthyläther und Benzol | − 0,35 | + | 3. |
| Äthylacetat und Äthylpropionat | + 0,015 | − 0°,02 | 4. |
| Benzol und Toluol | + 0,161 | − 0°,45 | 4. |
| Toluol und Äthylbenzol | − 0,034 | + 0°,05 | 4. |
| Chlorbenzol und Brombenzol | 0,00 | 0°,00 | 4. |

Die Gewichtsmengen der von BUSSY und BUIGNET untersuchten Gemische sind jedesmal in der Tabelle angegeben worden; die Zahlen von GUTHRIE beziehen sich auf Gemische gleicher Volumina, die YOUNGschen Ergebnisse auf Gemische gleicher Molekülzahlen. Die Volumvermehrung bei der Vermischung ist in Prozenten des Gesamtvolums ausgedrückt. Es sind fast ausschließlich solche Gemische in die Tabelle aufgenommen worden, für welche sowohl die Volumänderung wie die Wärmetönung der Mischung bekannt sind.

1. BUSSY et H. BUIGNET, Compt. Rend. **59.** p. 672. 1864; **64.** p. 330. 1867. —
2. A. DUPRÉ, Proc. R. S. L. **20.** p. 336. 1870; POGG. Ann. **148.** p. 236. 1873. —

F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18.** p. 495. 1884. — 4. S. YOUNG, Fractional Distillation, MACMILLAN and Co. p. 39—59. 1903. — 5. S. YOUNG and E. C. FORTEY, J. Chem. Soc. **81.** p. 717, 739. 1902.

Für Volumänderungen bei der Mischung von Flüssigkeiten verweisen wir noch auf:

1. F. D. BROWN, J. Chem. Soc. **39.** p. 202. 1881. — 2. L. BUCHKREMER, Z. Physik. Chem. **6.** p. 161. 1890. — 3. C. VINCENT et DELACHANEL, Ann. Chim. Phys. (5) **20.** p. 207. 1880. — 4. A. WÜLLNER, POGG. Ann. **133.** p. 1. 1868. — 5. LANDOLTS Tabellen (für Gemische von Alkoholen und Säuren mit Wasser).

Für Volumänderungen von Flüssigkeiten bei der Absorption von Gasen vergleiche man:

1. K. ANGSTRÖM, WIED. Ann. **15.** p. 297. 1882. — 2. A. BLÜMCKE, WIED. Ann. **23.** p. 404. 1884; **30.** p. 243. 1887. — 3. L. CARIUS, LIEB. Ann. **94.** p. 129. 1855. — 4. W. M. B. GILES and A. SHEARER, J. Soc. chem. Industry. **4.** p. 303. 1886. — 5. G. LUNGE, Z. angew. Chem. 1889. p. 183; 1890. p. 129; 1891. p. 133, 165.

Für weitere Beobachtungen über Wärmetönungen erwähnen wir:

1. W. ALEXEJEW, WIED. Ann. **28.** p. 305. 1886. — 2. P.-A. FAVRE, Compt. Rend. **59.** p. 783. 1864. — 3. A. WINKELMANN, POGG. Ann. **150.** p. 592. 1873.

## H. Lösungen.

### Gesetz der Partialdrucke.

Bevor wir zur Erläuterung der Eigenschaften verdünnter Lösungen schreiten, wollen wir noch auf eine von GIBBS[1] zuerst bewiesene Beziehung, die Partialdrucke betreffend, hinweisen: wir betrachten dazu die partiellen Drucke der Dampfphase als Funktion von dem Gehalte des Dampfes selbst; erstens können wir schreiben:

$$\frac{dp(1-x_2)}{dx_2} = (1-x_2)\frac{dp}{dx_2} - p \quad \text{und} \quad \frac{dpx_2}{dx_2} = x_2\frac{dp}{dx_2} + p_2.$$

Führen wir dann weiter in diese Ausdrücke den Wert von $\frac{dp}{dx_2}$ aus der Gleichung

$$(v_1 - v_2)\frac{dp}{dx_2} = Rt\frac{x_1 - x_2}{x_2(1-x_2)}$$

ein, so finden wir nach einigen Reduktionen:

$$\frac{dp(1-x_2)}{dx_2} = \frac{Rt}{v_2 - v_1}\left(\frac{v_1}{v_2} - \frac{x_1}{x_2}\right)$$

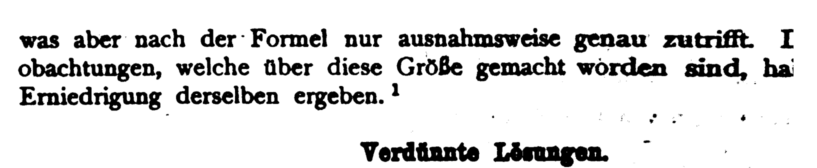
und

$$\frac{dpx_2}{dx_2} = \frac{Rt}{v_2 - v_1}\left(\frac{1-x_1}{1-x_2} - \frac{v_1}{v_2}\right).$$

Es nimmt also der Partialdruck einer Komponente im Gemisch zu oder ab, je nachdem die Ausdrücke in den Klammern positiv oder negativ sind, z. B. für die erste Komponente, je nachdem $\frac{x_1}{v_1} <$ oder $> \frac{x_2}{v_2}$. Der Bruch $x/v$ stellt die Zahl der Mole der einen Komponente pro Volumeinheit vor: im speziellen Falle, wo man es mit der Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit zu tun hat und $x$ sich auf das Gas bezieht, stellt $x_1/v_1$ die Zahl der gelösten Mole pro Volumeinheit dar und $x_2/v_2$ die Zahl der Gasmole im Dampfe pro Volumeinheit; wie wir unten sehen werden, sind diese beiden Zahlen nach dem HENRYschen Gesetze einander in manchen Fällen proportional; das Verhältnis beider wird dann Absorptionskoeffizient genannt; das obige Gesetz läßt sich daher so aus-

---

[1] J. W. GIBBS, Thermod. Studien. p. 191; W. OSTWALD, Lehrbuch, II, 2. p. 133, 556. 1896—1902.



was aber nach der Formel nur ausnahmsweise genau zutrifft. I obachtungen, welche über diese Größe gemacht worden sind, ha Erniedrigung derselben ergeben.[1]

### Verdünnte Lösungen.

Wenn das flüssige Gemisch die eine Substanz nur in gerin hält und deshalb als verdünnte Lösung zu betrachten ist, erleid eine weitere Vereinfachung, welche im theoretischen Teil schon Es können dann nämlich im Ausdruck für $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ alle Glieder b Vergleich zu diesem vernachlässigt werden: dieses Glied hat liche Form wie für Gase $\frac{Rt}{x(1-x)}$ und wird deshalb sowohl für wie für $x$ nahe gleich 1 sehr groß, was mit den anderen Gli Fall ist. Vernachlässigen wir weiter das Flüssigkeitsvolum $v_1$ im Dampfvolum, schreiben für letzteres $v_2 = Rt/p$ und schließlich $w_2$ der molekularen latenten Wärme des reinen Lösungsmittels, was Lösungen erlaubt ist, so dürfen die thermodynamischen Formel Weise geschrieben werden:

$$\frac{Rt}{p}dp - l\frac{dt}{t} = Rt\frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}dx_1,$$

$$-\frac{Rt}{p}dp + l\frac{dt}{t} = Rt\frac{x_1 - x_2}{x_2(1-x_2)}dx_2.$$

Wir wollen jetzt zeigen, wie aus diesen Gleichungen die bekannt gesetze für verdünnte Lösungen hervorgehen, ohne jedoch in d Gebiet weiter einzudringen.

### Konstante Temperatur.

Es sei zuerst der Fall, wo die Temperatur konstant ist, bei dann $dt = 0$ zu setzen, und die Gleichungen ergeben:

$$\frac{1}{p}dp = \frac{x_2 - x_1}{x_1(1-x_1)}dx_1 \quad \text{und} \quad \frac{1}{p}dp = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1-x_2)}$$

Die Abhängigkeit vom Drucke wird jetzt durch weitere Integration erhalten; ohne jede Schwierigkeit findet man dann:

$$p = p_a + p_a x_1 (k - 1) \text{ oder auch } p = p_a + p_a \frac{x_2 - x_1}{1 - x_2}.$$

Diese Gleichung ist mit dem allgemeineren KONOWALOWschen Gesetze in Übereinstimmung: ist nämlich $k$ größer als 1 oder $x_2 > x_1$, d. h. ist die gelöste Substanz in größerem Verhältnisse im Dampfe als in der Flüssigkeit vorhanden, so nimmt der Dampfdruck durch die Addition dieser Substanz zu, und umgekehrt. Die Beziehung läßt sich noch folgenderweise schreiben:

$$p x_2 = p_a k x_1,$$

das heißt: der Partialdruck des gelösten Stoffs ist dem Gehalte der Flüssigkeit proportional; für Gaslösungen ist das einfach das bekannte HENRYsche Gesetz. Dasselbe gilt also nur für verdünnte Gaslösungen und dann noch nur bei normalem Molekulargewicht des Gases in der Flüssigkeit. Sonst ändert sich die Bedeutung des Molenbruches $x_1$ in der Flüssigkeit.

Für den Partialdruck des Lösungsmittels finden wir nun auch leicht:

$$p(1 - x_2) = p_a (1 - x_1),$$

d. h. der Dampfdruck des Lösungsmittels hängt in genau derselben Weise von der Menge gelösten Stoffes ab, wie im Falle, wo letzterer nicht flüchtig und also $x_2 = 0$ ist (siehe weiter unten). Dieser Partialdruck ist also jedenfalls kleiner als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels. Diese Regel stimmt nicht mit dem allgemeinen oben (p. 144) angegebenen Gesetze über den Einfluß der gelösten Substanz auf den Dampfdruck. Dieser Unterschied geht daraus hervor, daß jetzt das Flüssigkeitsvolum vernachlässigt worden ist. Es ist das Problem offenbar noch nicht genügend untersucht worden. So viel ist sicher: das DALTONsche Gesetz, nach welchem der Dampfdruck in einem Gase der nämliche sein sollte wie im Vakuo, ist nicht streng richtig: je kleiner die gelöste Gasmenge, um so näher wird es erfüllt.

### Konstanter Druck.

Zweitens setzen wir $dp = 0$; es ist dann:

$$\frac{l}{R} \frac{dt}{t^2} = \frac{x_1 - x_2}{x_1 (1 - x_1)} dx_1 = \frac{x_1 - x_2}{x_2 (1 - x_2)} dx_2.$$

Die Beziehung zwischen $x_1$ und $x_2$ ist dieselbe wie vorher und es ist also wieder:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = k \frac{x_1}{1 - x_1}.$$

Die Integration der Differentialgleichung in $dt$ ist nur möglich, falls die latente Wärme als von der Temperatur unabhängig angenommen wird, was bekanntlich niemals der Fall ist, und das Ergebnis der Integration kann also sogar für verdünnte Lösungen niemals genau richtig sein; es ergibt sich dann folgende Gleichung:

$$\frac{l}{Rt} - \frac{l}{Rt_a} = \log \{1 + (k - 1) x_1\}$$

oder angenähert:

$$t - t_a = \frac{R t_a^2}{l} (1 - k) x_1 ,$$

was wieder ein bekänntes Gesetz zum Ausdruck bringt.

### Lösungen nichtflüchtiger Stoffe.

In diesem Falle ist $x_2 = 0$ zu setzen, da $x$ sich auf den Gehalt an gelöstem Stoff bezieht; die Gesetze für diesen Fall ergeben sich entweder aus den Differentialgleichungen oder durch Substitution der Bedingung in die obigen integrierten Gleichungen. Für den Druck erhält man dann die Beziehung:

$$p = p_a(1 - x_1) \quad \text{oder} \quad \frac{p_a - p}{p_a} = x_1 ,$$

also die bekannte Gleichung für die Dampfdruckerniedrigung. Für den Siedepunkt findet man:

$$\frac{l}{Rt} - \frac{l}{Rt_a} = \log(1 - x_1),$$

oder annäherungsweise wie oben:

$$t - t_a = \frac{Rt^2}{l} x_1 .$$

Stimmen die nach den obigen Formeln berechneten Werte der Dampfdruck- resp. Siedepunktsänderungen nicht mit den experimentell bestimmten überein, so können die Unterschiede nur durch Änderungen des Molekulargewichts erklärt werden; wir können aber darauf hier nicht eingehen.

---

# VI. Teilweise mischbare Flüssigkeiten.

## Einleitung.

Im vorhergehenden ist fortwährend angenommen worden, daß die zwei Stoffe im flüssigen Zustande vollständig mischbar waren und daß deshalb nur zwei Phasen, eine flüssige und eine dampfförmige, möglich waren; es gibt nun aber eine Menge von Substanzen, für welche diese Annahme nicht gilt. Wird z. B. Wasser mit Äther gemengt, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten; die untere besteht aus Wasser mit Äther gesättigt, die obere aus Äther mit Wasser gesättigt. Ein extremer Fall tritt ein, wenn die zwei Stoffe einander nicht lösen und deshalb in reinem Zustande nebeneinander bestehen können, wie z. B. mit Quecksilber und Wasser der Fall ist: ein derartiger Fall muß als ein Grenzfall betrachtet werden, in welchem die gelösten Mengen zu klein sind, um beobachtet zu werden, da doch wohl nicht angenommen werden kann, daß gar keine gegenseitige Lösung stattfindet.

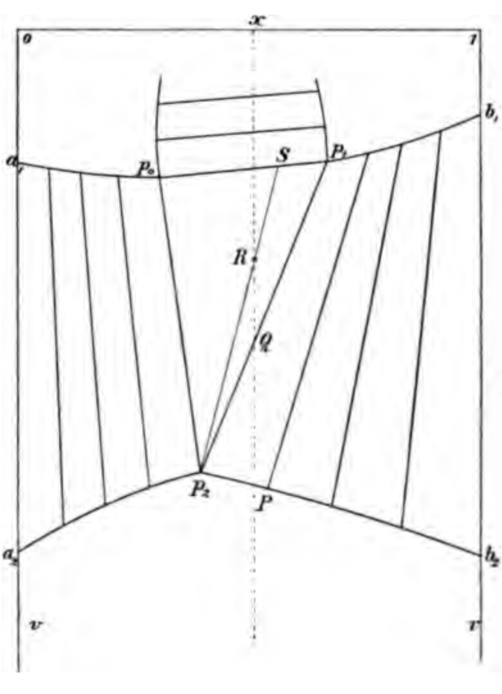
Liebig [1] machte zuerst die Beobachtung, daß ein heterogenes Gemisch bei niedrigerer Temperatur siedet als jede der Komponenten, und seitdem hat man vielfach Versuche angestellt, um den Dampfdruck resp. Siedepunkt und den Dampfgehalt solcher Gemenge zu bestimmen und mit den nämlichen Größen bei den reinen Komponenten zu vergleichen. Auch hat man sich schon seit langem bemüht, den Einfluß der Temperatur auf die Erscheinung der unvollständigen Mischbarkeit zu verfolgen, und es wurde gefunden, daß die Zusammensetzungen der beiden koexistierenden Flüssigkeiten sich oft bei Erwärmung

[1] J. Liebig, Ann. Chim. Phys. (1) **49**. p. 184. 1832. S. weiter die Literaturtabelle am Ende des Abschnittes.

näherten und daß dann oberhalb einer bestimmten **kritischen** Temperatur die Flüssigkeiten sich in allen Verhältnissen mischten. In einer Hinsicht waren diese älteren Untersuchungen über gegenseitige Löslichkeit fundamental unvollständig und bedurften einer Ergänzung, welche ihnen durch die Anwendung der Phasenlehre verliehen werden sollte: das Gleichgewicht der zwei Flüssigkeiten ist nämlich dort, wo das Gemisch unter seinem Dampfdruck untersucht wird, wie es immer geschah, in Wirklichkeit ein Dreiphasen-Gleichgewicht, und eine vollständige Einsicht in den Einfluß von Temperatur und Druck kann also nur erhalten werden, indem von vornherein die dritte Phase, d. h. der Dampf, mit in die Betrachtung hineingezogen wird. Die Nichtberücksichtigung des Dampfes hat öfters fehlerhafte Ansichten veranlaßt. Wir werden diese Idee denn auch im folgenden bei der Behandlung der Erscheinungen systematisch verfolgen und uns dabei genau der nämlichen graphischen Methoden bedienen, welche in den vorigen Abschnitten in Anwendung gekommen sind; wir werden dann von selbst sehen, wie die älteren Untersuchungen sich in das vollständige System einreihen.

## Das Volum-Zusammensetzung-Diagramm.

Betrachten wir wieder zuerst die $vx$-Figur: die drei Phasen, der Dampf und die beiden Flüssigkeiten, welche bei gegebener Temperatur das Gleichgewicht bilden, können in dieser Figur durch je einen Punkt dargestellt werden. Wir müssen in den Figuren, genau wie in früheren Abschnitten, das Dampfvolum im Verhältnis zu dem Flüssigkeitsvolumen viel zu klein darstellen. Wie früher verbinden wir die koexistierenden Phasen durch gerade Linien und erhalten so in diesem Falle ein Dreiphasendreieck (Figuren 46 und 47); bei jeder Temperatur ist nach der Phasenlehre[1] bekanntlich nur **ein** Gleichgewicht zwischen zwei Stoffen in drei Phasen möglich: die drei gezeichneten Punkte sind also bei der gewählten Temperatur die einzig möglichen.



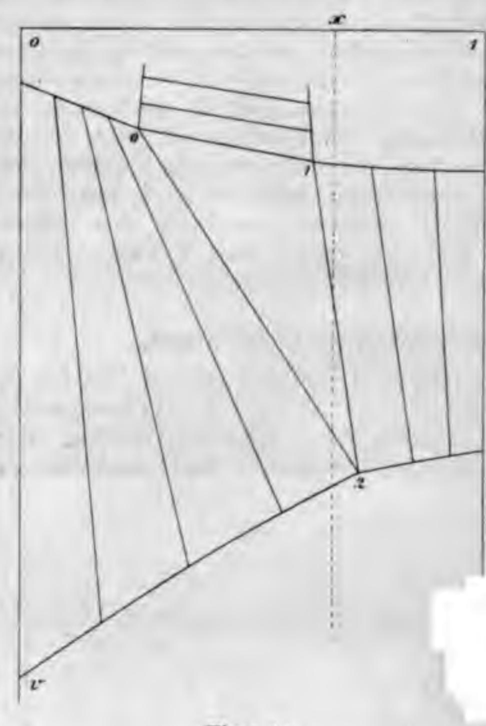

Figur 46.

Es können nun augenscheinlich zwei verschiedene Fälle vorkommen: die Zusammensetzung des Dampfes ist entweder zwischen den Zusammensetzungen der zwei Flüssigkeiten (Äther und Wasser, Hexan und Methylalkohol usw.) oder außerhalb derselben gelegen (Phenol und Wasser, Amylen und Anilin usw.);[2] die beiden Fälle sind in den Figuren 46 und 47 wiedergegeben. Wir werden bald sehen, daß dem Dreiphasen-Druck ein diesem Unterschiede entsprechender verschiedener Wert zukommt. Weitere Beispiele sollen weiter unten gegeben werden.

Da die drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sich befinden, so sind

[1] Vergl. Handbuch der angew. physik. Chemie: Die Phasenregel und ihre Anwendungen von A. Findlay. 1906. — [2] S. Tabellen am Ende des Abschnittes.

es auch je zwei dieser Phasen miteinander: die zwei Paare von Punkten, Dampf—erste Flüssigkeit und Dampf—zweite Flüssigkeit, gehören also je zu einer Dampf—Flüssigkeit-Grenzkurve; dieselben sind in den Figuren auch angegeben worden. Man kann sich dieselben folgendermaßen gezogen denken; man gehe von der einen Komponente aus und denke sich diese teilweise flüssig; die Phasen werden durch die Punkte $a_1$ und $a_2$ angegeben; nun fügt man derselben immer mehr von der anderen Komponente hinzu; die Flüssigkeit und der Dampf nehmen im allgemeinen ungleiche Mengen derselben auf, und die sich jedesmal im Gleichgewicht befindenden Phasen werden durch Punkte dargestellt und durch gerade Linien verbunden; die doppelte Kurve, welche diese Punkte verbindet, ist die fragliche Grenzkurve. Bei dem beschriebenen Prozeß nimmt der Druck allmählich ab oder zu. Wären die Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischbar, so könnte man mit diesem Prozeß fortfahren, bis man an die andere Seite beim zweiten Stoff im reinen Zustande $b_1 b_2$ anlangte, wie früher angenommen wurde (p. 50); dies ist im jetzigen Falle anders: es kommt ein Augenblick, wo die Flüssigkeit „gesättigt" ist und ein zweites flüssiges Gemisch $p_1$ neben dem ersten zum Vorschein kommt: $p_0 p_1 p_2$. Der Druck wird jetzt nach der Phasenlehre konstant und bleibt dies, solange die drei Phasen im Gefäß gegenwärtig sind. Durch fortwährende Vermehrung des zweiten Stoffes ändern sich die relativen Mengen der Phasen, und es kommt endlich ein Augenblick, wo die ursprüngliche Flüssigkeitsschicht verschwindet, und nun schreitet das Gleichgewicht wieder allmählich dem reinen zweiten Stoffe näher, wobei der Druck wie vorher regelmäßig ab- oder zunimmt.



Figur 47.

## Dreiphasendruck.

Aus dem früher behandelten kennen wir schon den Zusammenhang zwischen dem Sinn der Druckänderung und der Richtung der geraden Verbindungslinien (p. 51), und es folgt daraus ohne weiteres, daß im ersten Falle (Figur 46) der Dreiphasendruck größer ist als die Dampfdrucke benachbarter Gemische, während im zweiten Falle (Figur 47) derselbe zwischen den Dampfdrucken benachbarter Gemische zu liegen kommt. Kommt außerhalb des Dreieckes kein Maximum oder Minimum im Druck vor und nimmt der Druck dort also regelmäßig zu oder ab, wie in den Figuren angenommen ist, so gilt offenbar folgende Regel: liegt der Gehalt des Dampfes zwischen den Gehalten der Flüssigkeiten, so ist der Dreiphasendruck größer als die Dampfdrucke der beiden Komponenten; liegt er dagegen außerhalb derselben, so fällt der Dreiphasendruck zwischen die Dampfdrucke der Komponenten; gibt es aber auch noch ein Maximum oder Minimum, so gilt das Gesetz im allgemeinen nur in der zuerst gegebenen Form. Ein dritter

ll, wo der Dreiphasendruck niedriger sein würde als die benachbarten Drucke beiden Seiten, ist nach der Figur offenbar unmöglich. Diese Gesetze stehen t den KONOWALOWschen Regeln in nahem Zusammenhang und wurden auch n ihm in seiner diesbezüglichen Abhandlung[1] schon ausgesprochen und bewiesen.

## Flüssigkeitsgrenzkurve.

Man kann nun das Bild der möglichen Gleichgewichte bei der bestimmten mperatur vervollständigen, indem man noch die Flüssigkeitsgrenzkurve den guren hinzufügt: gerade wie der Dampf mit einer Flüssigkeit koexistieren kann abhängig von einer zweiten, so können auch die zwei Flüssigkeiten koexistieren ne Dampf. Komprimiert man ein in drei Phasen gespaltenes Gemisch, so kann i geeignetem Verhältnisse zwischen den Mengen der Phasen der Dampf zum rschwinden gebracht werden, und bei weiterer Druckerhöhung werden dann Zustände auf der Flüssigkeitsgrenzkurve durchlaufen werden. Es sei hier noch mal daran erinnert, daß die Grenzkurven in der $vx$-Figur als Projektionen n Falten auf der $\psi$-Fläche aufzufassen sind: das gilt natürlich, wie früher ıon erwähnt (p. 36) für die flüssige Grenzkurve wie für die andere; das Dreiasendreieck entspricht einer Ebene, welche die $\psi$-Fläche in drei Punkten beırt, und von dieser Stellung aus kann die Tangentialebene in den drei verıiedenen Richtungen über die Fläche hinrollen.

## Einfluß des Druckes auf die gegenseitige Löslichkeit.

Es kann nun aber von vornherein nicht gesagt werden, welche Gestalt der ssigen Falte und korrespondierenden Grenzkurve zukommen wird, und im allneinen gibt es zwei Hauptfälle: die Grenzkurve ist nach der Seite der $x$-Achse geschlossen oder sie ist das nicht. Diese Fälle sind in den Figuren 48 und 49 rgestellt. Unmittelbar kann man nun einsehen, wie die beiden Fälle sich für Versuche unterscheiden werden: im ersteren Falle (Figur 48) kommen die existierenden Flüssigkeiten einander bei der Kompression allmählich näher und nnen bei genügend hohem Druck zuletzt einander erreichen und identisch rden: die Flüssigkeiten mischen sich dann durch Druck. Es findet h dann auf der Kurve ein kritischer Punkt $c$ vor, und das Gemisch muß der Nähe dieses Punktes Erscheinungen zeigen, welche den gewöhnlichen tischen Phänomenen zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe völlig ähnı sind.[2] Stimmt die Zusammensetzung des Gemisches, mit dem man arbeitet, ällig mit der Zusammensetzung des kritischen Punktes überein, so wird man der Kompression auch genau in diesen Punkt hinkommen: ist die Zusammenzung des Gemisches aber kleiner oder größer als die kritische Zusammenzung, so wird entweder die eine oder die andere Flüssigkeitsschicht abnehmen d verschwinden, bevor der kritische Druck erreicht ist. Die Erfahrung lehrt er, daß der Gehalt des Gemisches sehr erheblich vom kritischen Gehalte ab-

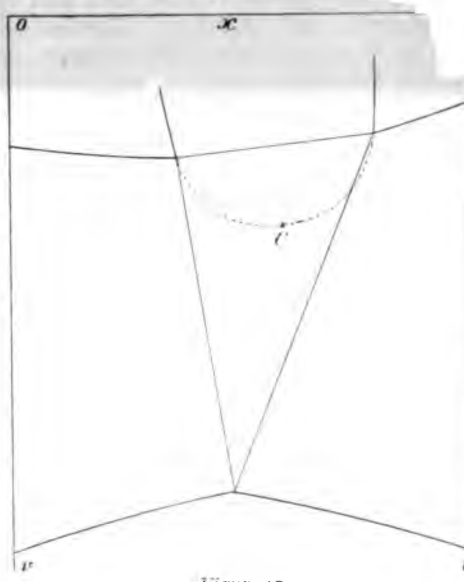
[1] D. KONOWALOW, WIED. Ann. **14.** p. 48. 1881. — [2] Über diese Ähnlichkeit waren BS und VAN DER WAALS völlig klar; sie wurde noch speziell von O. LEHMANN (Molekularsik II. p. 208. 1888) und ORME MASSON (Z. Physik. Chem. **7.** p. 500. 1891) hervorgehoben. zterer stützte sich dabei auf die Analogie, welche nach der modernen Lösungstheorie zwischen en und Verdampfen angenommen wird: diese fruchtbare, speziell von W. NERNST (Z. Physik. m. **4.** p. 150. 1888) ausgearbeitete Auffassung ist jedoch bisweilen zu weit getrieben worden man hat übersehen, daß die Analogie nur für verdünnte Lösungen genügend begründet den ist. Von einer Analogie in dem Sinn, wie sie sich ORME MASSON und nachher TANSON (Z. Physik. Chem. **9.** p. 26. 1892) zwischen dem kritischen Lösungspunkte und dem ischen Punkte bei der Verdampfung dachten, kann dann auch nicht die Rede sein: die ige sich vorfindende Ähnlichkeit besteht in dem Identisch-Werden der zwei Phasen, und die ntitativen Verhältnisse sind in beiden Fällen ganz verschiedene; darauf kommen wir noch ıck.

weichen kann, ohne daß die kritischen Erscheinungen verschwinden[1]: dieselben finden dann nur nicht gerade in der Mitte des Beobachtungsrohres, sondern in der oberen oder unteren Hälfte desselben statt. Eine ähnliche Erscheinung wurde bei der Besprechung der kritischen Zustände zwischen Dampf und Flüssigkeit erwähnt (p. 63, 74) und die nämliche Erklärung, welche dort gegeben wurde, nämlich aus dem Einfluß der Schwerkraft, kann auch hier gelten. Wir brauchen darauf nicht wieder einzugehen.

Figur 48.

Hat dagegen die flüssige Grenzkurve eine Gestalt, wie diejenige der Figur 49, so entfernen die Gehalte der Schichten sich voneinander bei der Kompression, und ein kritischer Punkt wird nicht gefunden werden. Die Flüssigkeiten entmischen sich dann durch Druckerhöhung.

Der Beobachtung der genannten Erscheinungen steht nun die enorme Druckerhöhung im Wege, welche meistenfalls anzuwenden ist, um einen merklichen Einfluß auf die Zusammensetzung und Dichte der Flüssigkeiten auszuüben. Man weiß also auch nicht, ob die Kurve wirklich an der Seite der $x$-Achse geöffnet sein k[...] ob ein kritischer Punkt immer besteht und derselbe sich nur wegen des hohen Druckes der Beobachtung entzieht. VAN DER WAALS hat einmal auf Grund der Zustandsgleichung und des Ausdruckes für das Grenzvolum $b_x$ die Wahrscheinlichkeit der geschlossenen Form ausgesprochen und also folgendes Gesetz formuliert: alle Stoffe mengen sich durch Druck (p. 157). Seitdem hat sich aber erstens näher herausgestellt, daß die Zustandsgleichung auf den flüssigen Zustand in quantitativer Hinsicht nicht anwendbar ist, und sind auch die Ansichten über die Ursachen der teilweisen Mischbarkeit modifiziert worden. Das Gesetz hat dann auch jetzt viel von seiner Wahrscheinlichkeit verloren; jedenfalls hat die Erfahrung dasselbe wenigstens nicht unterstützt; in manchen Fällen hat sich ergeben (Phenol und Wasser, Hexan und Methylalkohol usw.), daß die Grenzkurve sich anfänglich nach der $x$-Achse ausbreitet, und es ist also am besten, vorläufig an den beiden Möglichkeiten festzuhalten.



Figur 49.

[1] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Z. Physik. Chem. **28**. p. 361. 1899; J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) **6**. p. 639. 1903.

Die Untersuchungen, welche darauf zielten, den Einfluß einer Druckerhöhung oberhalb des Drei-Phasen-Druckes, d. h. des Dampfdruckes, auf die Zusammensetzung zu prüfen, lieferten anfänglich entweder gar kein positives Resultat[1] oder gaben höchstens eine sehr geringe Änderung zu erkennen.[2] Um der Lösung dieser Frage näher zu treten, war es nötig, die Untersuchung unter solchen Umständen anzustellen, wo man dem kritischen Punkte der Flüssigkeitskurve bei möglichst kleinem Drucke nahe kommen konnte; es war dafür nur nötig, eine geeignete Temperatur zu wählen: wie wir bald sehen werden, ist deshalb der Versuch dort anzustellen, wo die Flüssigkeitskurve bei Temperaturänderung aus der Dampf-Flüssigkeit-Kurve zum Vorschein kommt oder innerhalb derselben verschwindet, d. h. wo die zwei Schichten unter ihrem Dampfdruck identisch werden, einen kritischen Punkt bilden.[3]

## Relative Mengen der drei Phasen.

Fragen wir zunächst, unter welchen Umständen in einem gegebenen Gemisch zweier teilweise mischbaren Stoffe bei isothermer Kompression die zwei Flüssigkeiten zum Vorschein kommen werden und wie dann die relativen Mengen der Phasen bei gegebenem Volum bestimmt werden können. Was die erstere Frage anbetrifft, so ist die Bedingung augenscheinlich die, daß die Zusammensetzung des ganzen Gemisches zwischen den extremen Zusammensetzungen des Dreieckes liegen muß, oder anders ausgedrückt: die $x$-Linie des Gemisches soll das Dreieck ($vx$-Figur) durchschneiden. Bei der Kompression wird sich zuerst aus dem Dampfe die eine Flüssigkeit absetzen in dem Augenblicke, wo die Dampfkurve erreicht wird (z. B. in der Figur 46 im Punkte $P$); bei weiterer Zusammendrückung schreiten dann in der früher beschriebenen Weise die beiden Phasen die Grenzkurve entlang und die zweite Flüssigkeit bildet sich zuerst, wenn der Punkt erreicht wird, wo die $x$-Linie des Gemisches das Dreieck zu durchschneiden anfängt (Figur 46 Punkt $Q$): es hängt dann wieder von Umständen ab, wie die Mengen der Phasen sich weiter ändern. Im Falle der Figur 47 ist es offenbar möglich, daß die $x$-Linie wieder aus dem Dreiecke hinausgelangt, bevor der Dampf verschwunden ist, nämlich falls die Zusammensetzung des Gemisches zwischen die Zusammensetzungen des Dampfes und der nächstliegenden Flüssigkeit fällt (Figur 47 Gemisch $x$); es verschwindet dann die Flüssigkeit, welche zuerst gebildet war, und es ist weiter wieder nur von einem Zwei-Phasen-Gleichgewicht die Rede. In anderen Fällen wird der Dampf verschwinden, und in dem Augenblicke gerät man auf die Flüssigkeitsgrenzkurve.

Die relativen Mengen der Phasen lassen sich mittels folgender Beziehungen bestimmen: dieselben sind den auf p. 52 angegebenen für das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen völlig analog. Bezeichnet man die Phasen mit 0, 1 und 2, so gelten offenbar die Gleichungen:

$$m = m_0 + m_1 + m_2, \quad vm = v_0 m_0 + v_1 m_1 + v_2 m_2, \quad xm = x_0 m_0 + x_1 m_1 + x_2 m_2.$$

Diese Gleichungen können auch wieder in einfacher Weise geometrisch interpretiert werden. Wir teilen dazu eine beliebige Seite des Dreieckes, z. B. die, welche die Phasen 0 und 1 verbindet, in zwei Stücke, welche den Massen $m_0$ und $m_1$ umgekehrt proportional sind: die Koordinaten des Teilpunktes, welche mit $\varphi$ und $\xi$ bezeichnet werden mögen, genügen nach p. 52 den Gleichungen:

$$\varphi(m_0 + m_1) = v_0 m_0 + v_1 m_1, \quad \xi(m_0 + m_1) = x_0 m_0 + x_1 m_1;$$

---

[1] W. ALEXEJEW, WIED. Ann. **28.** p. 305. 1886. — [2] E. A. KLOBBIE, Z. Physik. Chem. **24.** p. 615. 1897; bei Wasser und Äther. — [3] J. DE KOWALSKI (Compt. Rend. **119.** p. 512. 1894) prüfte den Einfluß des Druckes bei ternären Gemischen mit gewissem Erfolge.

substituieren wir diese Ausdrücke in die ursprünglichen Gleichungen, so erhalten wir:

$$vm = \varphi(m_0 + m_1) + v_2 m_2, \quad xm = \xi(m_0 + m_1) + x_2 m_2.$$

Diese Gleichungen sagen nun offenbar aus, daß der Punkt $(vx)$ auf der Verbindungslinie von $(v_2 x_2)$ und $(\varphi\xi)$ liegt und dieselbe in Stücke teilt, welche sich umgekehrt wie die Massen $m_2$ und $m_0 + m_1$ verhalten. Umgekehrt können wir deshalb die Massen $m_0$, $m_1$ und $m_2$ folgendermaßen erhalten: ziehen wir eine Gerade von dem Scheitel $p_2(v_2 x_2)$ des Dreieckes (Figur 46) durch den gegebenen Punkt $R(vx)$, so teilt dieselbe die gegenüberliegende Kante des Dreieckes in Strecken $p_0 S$ und $S p_1$, welche den Massen $m_0$ und $m_1$ umgekehrt proportional sind, während die Teilstücke $RS$ und $Rp_2$ der Geraden selbst sich wie $m_2$ und $m_0 + m_1$ verhalten. Ähnliches gilt für die anderen beiden Scheitel. Damit ist also unsere Aufgabe gelöst, um bei gegebenem Gesamtvolum eines bestimmten Gemisches die Mengen der Phasen durch geometrische Konstruktion anzugeben. Es kann also auch in einem bestimmten Falle angegeben werden, wie die relativen Mengen der drei Phasen bei isothermer Zusammendrückung oder Ausdehnung sich ändern werden.

Analoges gilt natürlich wieder, falls Moleneinheiten angewandt werden.

## Einfluß der Temperatur.

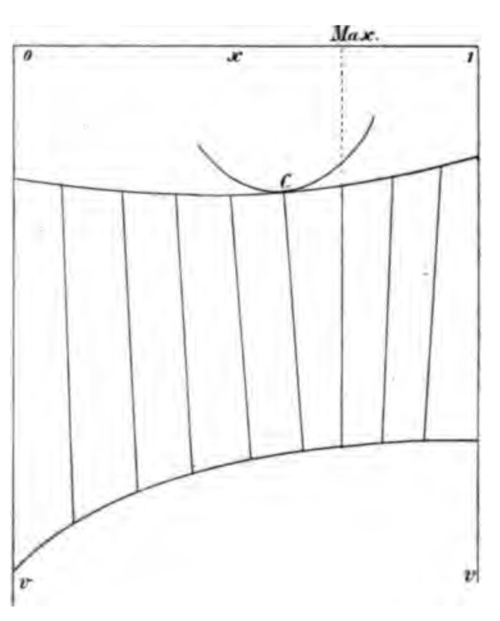
### Erster Fall.

Wir kommen nun auf den Einfluß von Temperaturänderungen auf die Erscheinung zu sprechen; auf p. 57—59 haben wir folgendes Gesetz hergeleitet: durch Temperaturerhöhung zieht sich eine Grenzkurve zusammen, durch Abkühlung breitet sie sich aus. Die dort befol[illegible]weisführung gilt aber auch für die Flüssigkeitsgrenzkurve, wiewohl ausnah[illegible] hier wie dort das bewiesene Gesetz fehlerhaft wird. Wir verweisen für we[illegible] auf das an jener Stelle angeführte.

Mit Hilfe dieses Gesetzes können wi[illegible] leicht den Einfluß einer Temperaturänderung auf das $vx$-Diagramm in verschiedenen Fällen voraussagen; gehen wir von einem Zustande aus, wo das Dreieck schon da ist, und bedenken, daß alle Grenzkurven bei Erwärmung zusammenschrumpfen, bei Abkühlung sich ausdehnen. Nehmen wir zunächst an, daß die Flüssigkeitskurve ihr schmales Ende dem Dreieck zukehrt (Figur 49); in diesem Falle muß sich das Dreieck offenbar bei Abkühlung vergrößern und bei Erwärmung verkleinern, wie eine Betrachtung der Figur unmittelbar zu erkennen gibt. Daraus geht unmittelbar hervor, daß die Flüssigkeiten in diesem Falle unmöglich bei Abkühlung, dagegen nur bei Erwärmung einen kritischen Punkt bilden können. Es kann aber a priori nicht gesagt werden, welche zwei der drei Phasen bei Temperaturerhöhung einander zuerst werden erreichen müssen: es können entweder die zwei Flüssigkeiten identisch werden, d. h. einen kritischen Punkt bilden, oder dasselbe kann mit dem Dampfe und der einen Flüssigkeit stattfinden; es kann nämlich das Dreieck bestehen bleiben, bis die eine Komponente ihren kritischen Zustand erreicht, d. h. bis die Dampf-Flüssigkeitsgrenzkurve sich an der einen Seite der Figur von der Volumachse abtrennt (vergl. später die Figuren 65, 66), und bei weiterer Erwärmung können sich die Phasen 1 und 2 einander schneller nähern als die Phasen 0 und 1: wir kommen auf die Betrachtung solcher Fälle weiter unten zurück, wollen aber zunächst den erstgenannten Fall betrachten, wo die Flüssigkeiten einen kritischen Punkt erreichen, ehe der kritische Zustand zwischen Dampf und der einen Flüssigkeit eintritt.

Die Figur 50 gibt die Verhältnisse an in dem Augenblick, wo sich die zwei Grenzkurven voneinander trennen; die Flüssigkeitskurve berührt die andere rade in ihrem kritischen Punkte $c$; bei höherer Temperatur sind die beiden

Kurven ganz voneinander getrennt, und der kritische Punkt der Flüssigkeitskurve ist der anderen Kurve zugekehrt. Die Dampfflüssigkeitskurve zieht sich weiter in ganz normaler Weise zusammen, genau wie im Falle, wo es keine Flüssigkeitskurve gibt. Was mit letzterer geschieht, weiß man noch nicht; bei Temperaturen, welche nur wenig oberhalb der Abscheidungstemperatur liegen, kann ihre Gegenwart noch leicht nachgewiesen werden; drückt man nämlich ein Gemisch, dessen Zusammensetzung mit der kritischen Zusammensetzung übereinstimmt oder nur wenig davon abweicht, nachdem es ganz verflüssigt ist, so gerät man auf die zweite Grenzkurve und die Flüssigkeit trennt sich wieder in zwei Schichten: man kann also in diesem Falle die Spaltung durch Druckerhöhung hervorrufen und der Druck im kritischen Punkte der zwei Flüssigkeiten nimmt mit der Temperatur zu. Diese Beobachtungen wurden zuerst von VAN DER LEE [1] bei Phenol und Wasser angestellt. Es zeigt sich nun auch zugleich, daß Untersuchungen über den Einfluß des Druckes auf die gegenseitige Mischbarkeit der zwei Flüssigkeiten am leichtesten in der Nähe eines Trennungspunktes von zwei Grenzkurven gelingen mußten, wo der erforderte Druck am kleinsten ist und die zwei flüssigen Phasen sich am schnellsten auseinander bewegen. Wir werden in der Folge einen solchen Punkt als „kritischen Trennungspunkt" bezeichnen; der Ausdruck „kritischer Punkt" oder „kritischer Mischungspunkt" wäre nicht unzweideutig, da derselbe nicht nur den kritischen Punkt in dem Augenblick der Trennung der Grenzkurven, d. h. im Gleichgewicht mit der Dampfphase, sondern im allgemeinen einen kritischen Punkt der Flüssigkeiten andeuten kann.

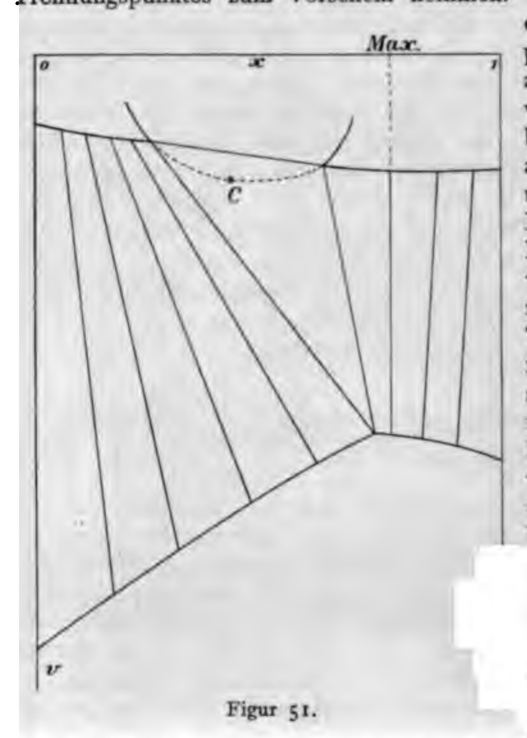


Figur 50.

Betrachten wir noch einmal die Figur 49, welche den Zustand unterhalb des kritischen Trennungspunktes wiedergibt; wie wir im Anfang sahen, kann die Dampfphase mit Hinsicht auf ihre Zusammensetzung zwei verschiedene Stellungen einnehmen. Im Falle der Figuren 46 und 49, wo die Zusammensetzung zwischen denjenigen der flüssigen Phasen liegt, ist der Dreiphasendruck höher als die Drucke der benachbarten Gemische: es muß also notwendig nach der Trennung der Grenzkurven auf der Dampfflüssigkeitskurve ein Maximumdruck sich vorfinden (Figur 50); die Erscheinung kommt u. a. bei Gemischen von Hexan und Methylalkohol [2] vor; auch läßt sich leicht einsehen, wie derselbe zum Vorschein kommen kann: während der Temperaturerhöhung nähern sich nach obigem die beiden flüssigen Phasen bis zur Koinzidenz und es muß also in einem bestimmten Augenblicke der Gehalt einer der beiden Flüssigkeiten mit dem Gehalte des Dampfes zusammenfallen; in diesem Momente erscheint offenbar ein Maximum außerhalb des Dreieckes. Zuerst war es als selbstverständlich angenommen worden, daß der Gehalt der Dampfphase bis an den kritischen Trennungspunkt

[1] N. J. VAN DER LEE, Dissertation. Amsterdam. 1898; Z. Physik. Chem. 33. p. 622. 1900. — [2] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) 6. p. 648. 1903.

zwischen den Gehalten der Flüssigkeiten bleiben würde, und es würde dann das Maximum gerade in dem Augenblicke der Trennung zum Vorschein kommen und der Dampf demzufolge die nämliche Zusammensetzung wie die kritische Flüssigkeit aufweisen; für diese Annahme besteht aber kein genügender Grund (p. 170), und es muß also im allgemeinen der maximale Druck unterhalb des Trennungspunktes zum Vorschein kommen. In dem Momente des Erscheinens dieses Maximums fängt die Dampfphase bezüglich ihres Gehaltes an, außerhalb der Flüssigkeiten zu liegen, wie in der Figur 51; bisweilen, z. B. bei Phenol und Wasser,[1] ist das bei allen untersuchten Temperaturen unterhalb des Trennungspunktes der Fall, und es findet sich also ein Maximum außerhalb des Dreieckes vor. Die Gemische mit einem Maximum verhalten sich oberhalb des Trennungspunktes gerade wie Maximumgemische im allgemeinen; dieselben werden z. B. öfters eine minimale kritische Temperatur zwischen Dampf und Flüssigkeit aufweisen, wie es zurzeit schon für Gemische von Hexan und Methylalkohol vom Verfasser[2] beobachtet worden ist.



Figur 51.

Nichtstabile Grenzkurven.

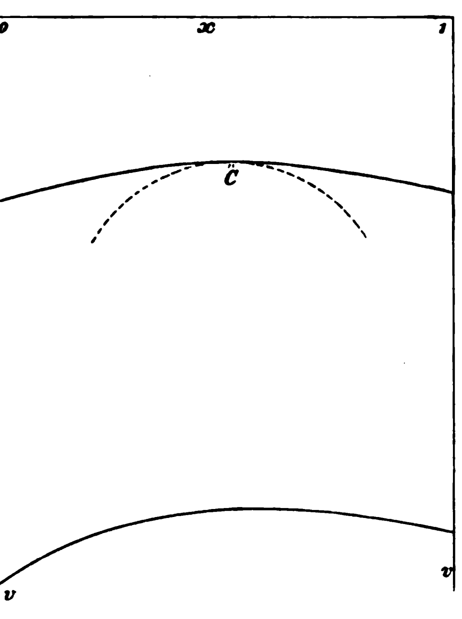
Bei Temperaturen unterhalb des Trennungspunktes, wo also die zwei Grenzkurven noch zusammenhängen, kann die Flüssigkeitskurve nach der VAN DER WAALSschen Kontinuitätstheorie ins Innere der Dampfflüssigkeitskurve durchgezogen werden (Figur 49); man kann nämlich die Berührungsebene auf der Flüssigkeitsfalte, wenn dieselbe die Lage des Dreieckes erreicht hat, ohne auf die Berührung mit der Fläche im Dampfpunkte 2 zu achten, auf der Falte fortrollen lassen, bis ihr Faltenpunkt oder kritischer Punkt erreicht ist. Solange diese Falte nur eine kleine Strecke in die Dampffalte hineinragt und also noch außerhalb der spinodalen Kurve dieser Falte d. h. ganz im stabilen Teil der Fläche liegt, weist ihre Gestalt noch keine Besonderheiten auf; sonst werden sich Abnormitäten zeigen. Auch die Dampfflüssigkeitskurven können in ähnlicher Weise durchgezogen werden, aber ihre Gestalt ist, wie wir sehen werden, immer verwickelter als die der Flüssigkeitskurve: wir werden das Problem später mit Hilfe der thermodynamischen Formeln etwas weiter entwickeln.

## Zweiter Fall.

Betrachten wir nun den Einfluß der Temperatur im zweiten Falle, wo die Flüssigkeitskurve an der Seite der $x$-Achse geschlossen ist und dort einen kritischen Punkt besitzt (Figur 48). Wir erinnern noch einmal an die Regel, nach welcher beide Grenzkurven sich bei Erwärmung zusammenziehen und umgekehrt. Es sind nun offenbar zwei Fälle möglich: ist die Bewegung der Dampfkurve schneller

[1] F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Physik. Chem. **35**. p. 459. 1900. — [2] J. P. KUENEN, l. c.

als diejenige der Flüssigkeitskurve, so wird erstere die zweite bei Abkühlung allmählich überdecken und die zwei flüssigen Phasen kommen einander näher, bis endlich der kritische Punkt die Grenzkurve erreicht (Figur 52) und dann innerhalb derselben verschwindet; nachher liegt die Flüssigkeitskurve dann ganz im Innern der Dampfkurve und ist von ihr getrennt. Es gibt also wieder einen kritischen Trennungspunkt, unterhalb dessen jetzt die Stoffe sich in allen Verhältnissen mischen: wir nennen einen solchen Trennungspunkt „unteren" Trennungspunkt. Bei Temperaturen oberhalb des Trennungspunktes können, wie wir schon sahen, die Phasen durch Druck identisch gemacht werden; die kritische Temperatur nimmt also mit dem Druck zu. Ein Beispiel dieses Falles liefern Gemische von Triäthylamin und Wasser:[1] der Gehalt der Dampfphase liegt hier zwischen denen der Flüssigkeiten, und unterhalb des Trennungspunktes liegt also wieder ein Maximum im Dampfdruck vor.




Figur 52.

**Dritter Fall.**

Es gibt aber auch eine andere Möglichkeit, welche bei Gemischen von Propan und Methylalkohol[2] realisiert wird, nämlich daß einer schnellen Bewegung der Flüssigkeitsgrenzkurve zufolge dieselbe bei Erhöhung der Temperatur innerhalb der Dampfflüssigkeitskurve verschwindet; es mischen sich dann die Flüssigkeiten bei höherer Temperatur vollständig und unterhalb des Trennungspunktes können sie durch Druckerhöhung gemischt werden; in diesem Falle nimmt also die kritische Temperatur mit steigendem Drucke ab. Oberhalb des Trennungspunktes fällt die Flüssigkeitsgrenzkurve ins Innere der anderen und ist von ihr ganz getrennt.

## Anwendung der thermodynamischen Formel.

Es gibt also im ganzen drei Hauptfälle: ehe wir dieselben noch einmal systematisch zusammenstellen, wollen wir das Problem von theoretischer Seite angreifen; hier wie anderswo finden wir in der Thermodynamik das Mittel, um die fraglichen Erscheinungen mit anderen Größen in Verbindung zu bringen. Diesen Zusammenhang können wir in genau der nämlichen Form anwenden, wie früher beim Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit: die dort erhaltenen Formeln sind von den Dichtigkeiten der koexistierenden Phasen unabhängig und gelten deshalb im jetzigen Falle genau wie dort. Für das Gleichgewicht zweier Flüssigkeiten 0 und 1 ergeben sich also die Beziehungen:

$$\left\{(v_1 - v_0) - (x_1 - x_0)\frac{\partial v_0}{\partial x_0}\right\}dp - \left\{(\eta_1 - \eta_0) - (x_1 - x_0)\frac{\partial \eta_0}{\partial x_0}\right\}dt - (x_1 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2}dx_0 = 0$$

$$\left\{(v_0 - v_1) - (x_0 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_1}\right\}dp - \left\{(\eta_0 - \eta_1) - (x_0 - x_1)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right\}dt - (x_0 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}dx_1 = 0.$$

[1] F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18**. p. 28, 59. 1884; V. ROTHMUND, Z. Physik Chem. **26**. p. 459. 1898; J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) **6**. p. 649. 1903. — [2] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) **6**. p. 642. 1903.

Sind die Flüssigkeiten auch noch mit der dritten Phase, dem Dampfe, in Berührung, betrachtet man also das Gleichgewicht im Dreiecke, so gelten überdies die vier Gleichungen, welche sich auf die Phasen 0 2 und 1 2 beziehen: darüber sprechen wir später.

Wir wissen schon, daß die Größen $\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2}$ und $\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}$ in stabilen Zuständen positiv sind; die Koeffizienten von $dp$ und $dt$ mögen wieder mit $v_{10}$, $v_{01}$, $\frac{1}{t} w_{10}$ und $\frac{1}{t} w_{01}$ bezeichnet werden und können wie früher (p. 40) folgendermaßen physikalisch gedeutet werden: der Koeffizient von $dp$ in der ersten Gleichung $v_{10}$ stellt die Volumverminderung vor pro Masseneinheit, wenn sich die erste Phase bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke in der sehr groß gedachten nullten Phase auflöst; $w_{10}$ ist die bei dieser Auflösung entwickelte Wärme. Eine ähnliche Bedeutung kommt den übrigen Größen zu.

## Einfluß des Druckes auf die Mischbarkeit.

Setzen wir nun zunächst $dt = 0$, so erhalten wir die Gleichungen:

$$\frac{dp}{dx_0} = \frac{x_1 - x_0}{v_{10}} \frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dx_1} = \frac{x_0 - x_1}{v_{01}} \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}.$$

Das Vorzeichen der Änderung des Flüssigkeitsgehaltes bei Druckerhöhung hängt daher von den Zeichen von $v_{10}$ und $v_{01}$ ab; fragen wir also, wie diese Größen bestimmt werden können, so wird eine unmittelbare Antwort wohl selten möglich sein, aber gewöhnlich werden di[illegible]glichen Volumänderungen, was das Vorzeichen anbetrifft, mit der Volum[illegible]g, welche bei der Vermischung der reinen Komponenten eintritt, überei[illegible]n, obwohl sie natürlich numerisch kleiner ausfallen werden. Das Flüss[illegible]lum ist nur wenig vom Druck abhängig und deshalb wird die Volumä[illegible] bei Mischung nur selten merklich von dem Drucke, unter welchem dieselb[illegible]ndet, beeinflußt werden. Es kommen Fälle vor, wo das Vorzeichen von $v_{10}$ bei hohem Drucke wahrscheinlich umkehrt, wie bei Äther und Wasser (p. 172), aber solche Fälle brauchen wir hier nicht zu berücksichtigen. Die Kurve, welche die Abhängigkeit des Volums einer Massen- oder Moleneinheit des Gemisches bei konstantem Drucke von dessen Zusammensetzung angibt, fällt also auch merklich mit dem Flüssigkeitsaste der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve zusammen, und dieselbe zeigt immer, soweit wir wissen, einen regelmäßigen Verlauf ohne Wendepunkte. Eine Volumvermehrung bei der Vermischung deutet auf eine gegen die $x$-Achse konkave Kurve, eine Kontraktion dagegen auf eine konvexe Kurve. Besitzt diese Kurve nun keine Wendepunkte, so muß das Vorzeichen der Volumänderung bei der Vermengung von zwei Gemischen — und darauf beziehen sich $v_{10}$ und $v_{01}$ — mit dem Vorzeichen bei der Mischung der reinen Komponenten übereinstimmen. Es werden deshalb $v_{10}$ und $v_{01}$ das nämliche Zeichen haben. Die Volumänderung bei Mischung von Stoffen bei konstantem Drucke kann nun unmittelbar bestimmt werden und diese Größe ist schon oft zum Ziel von Untersuchungen gemacht worden (Tabelle am Ende des Abschnittes).

Kehren wir nun zu unseren Gleichungen zurück: dieselben lehren nun erstens, daß die Phasen bei Druckänderung in umgekehrten Richtungen modifiziert werden, d. h. nimmt der Gehalt der einen Flüssigkeit zu, so nimmt zugleich der Gehalt der anderen ab. Das Ergebnis ist auch mit früheren allgemeinen Betrachtungen über Grenzkurven und kritischen Punkten in Übereinstimmung (p. 66, 75). Betrachten wir noch einmal eine Flüssigkeitsgrenzkurve mit ihrem kritischen Punkte: in diesem Punkte sind die Größen $v_{10} = v_{01} = 0$ und

auch $w_{10} = w_{01} = 0$, aber es ändert sich das Vorzeichen dieser Größen in dem Punkte nicht: es kommt also denselben an beiden Seiten des kritischen Punktes das nämliche Zeichen zu. Das Zeichen der $v$-Größen ändert sich auch weiter nicht, es sei denn, daß sich weiter auf der Grenzkurve ein „zweiter" kritischer Punkt vorfinde, d. h. ein Punkt, wo die Tangente der $v$-Achse parallel sein würde; ein solcher Punkt ist bisher noch niemals beobachtet worden, obwohl die Existenz desselben bei Gemischen von Äther und Wasser wahrscheinlich gemacht werden kann, und wir können jedenfalls unsere Betrachtungen auf den Teil der Grenzkurve, wo die verschiedenen Größen ihr Vorzeichen nicht ändern, beschränken.

Ist nun $v_{10} > 0$, d. h. kontrahieren die Flüssigkeiten sich bei Mischung, so kommen die Phasen durch Druck einander näher, da $\frac{dp}{dx_0}$ und $x_1 - x_0$ dann dasselbe Zeichen haben; diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Grenzkurve einen kritischen Punkt an der Seite der $x$-Achse hat (s. oben: zweiter und dritter Fall). Ist umgekehrt $v_{10} < 0$, so entfernen sich die Phasen, d. h. die Flüssigkeiten entmischen sich durch Druck: das ist der Fall, wenn die Grenzkurve ihren kritischen Punkt an der Seite der großen Volume hat (erster Fall).

Analytisch hängt die Krümmung der Druckkurve vom Vorzeichen von $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}_p$ ab, oder nach der Zustandsgleichung angenähert von $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$; nimmt man nun die früher (p. 96) angewandte Beziehung zwischen $b_{12}$, $b_1$ und $b_2$ an, so ergibt sich, daß $\frac{\partial^2 b}{\partial x^2}$ immer positiv ist, und dann würde also immer bei genügend hohem Drucke vollständige Mischung erfolgen;[1] aber die zu Grunde liegenden Annahmen sind so unsicher, daß dem Ergebnisse keine große Bedeutung beigelegt werden darf.

## Einfluß der Temperatur auf die Mischbarkeit.

Ähnliches wie für das Vorzeichen der Volumgrößen $v_{01}$ und $v_{10}$ gilt für die Größen $w_{01}$ und $w_{10}$, die Wärmetönungen; diese beiden Größen müssen wieder an beiden Seiten eines kritischen Punktes das nämliche Vorzeichen haben; in großem Abstande von einem kritischen Punkte dagegen braucht das nicht mehr der Fall zu sein. Die Erfahrung lehrt, daß bei manchen teilweise mischbaren Substanzenpaaren die Auflösung von $a$ in $b$ und diejenige von $b$ in $a$ umgekehrte Wärmetönungen bedingen. Es ist dieses namentlich unterhalb einer gewissen Temperatur der Fall, während dann bei höherer Temperatur die Zeichen von $w_{01}$ und $w_{10}$ übereinstimmen. Man darf erwarten, daß gewöhnlich ein positiver Wert von $w_{01}$ mit einem positiven Werte von $v_{01}$ zusammengehen wird, und umgekehrt: d. h. kontrahieren sich die Flüssigkeiten bei der Mischung, so wird auch Wärme dabei entwickelt, und es wird Wärme absorbiert, falls die Flüssigkeiten sich bei der Vermengung ausdehnen. Nach früheren Entwickelungen (p. 137) kann die Wärmetönung bei konstantem Drucke in zwei Teile gespalten werden, nämlich in einen Teil, welcher die Wärmetönung bei konstantem Volum ausdrückt, und einen zweiten Teil, welcher der Volumänderung bei der Mischung proportional ist; schon bei mischbaren Flüssigkeiten ist nur in äußerst seltenen Fällen ersterer Teil positiv, und das wird um so mehr bei den teilweise mischbaren der Fall sein, da dieselben durch eine Abneigung gegen ihre Vermischung charakterisiert sind; es kann also, falls dieser Teil einen beträchtlichen Wert besitzt, $w_{01}$ negativ ausfallen, obwohl bei der Vermengung Kontraktion stattfindet

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität, II. Teil. p. 26.

und also $v_{01}$ positiv ist, aber nicht umgekehrt $w_{01}$ positiv bei negativem Werte von $v_{10}$. Gewöhnlich werden aber die Vorzeichen der zwei fraglichen Größen übereinstimmen.

Fragen wir nun, wie der Einfluß der Temperatur auf die Erscheinung der teilweisen Mischbarkeit mit den Größen $v_{10}$ und $w_{10}$ zusammenhängt. Zuerst betrachten wir den Einfluß auf die Gehalte der Flüssigkeiten: für die genaue Behandlung dieser Fragen brauchen wir die Differentialbedingungen sowohl zwischen den Flüssigkeiten wie zwischen den Flüssigkeiten und dem Dampfe; wir können aber schon eine angenähert richtige Lösung aus den Gleichungen, welche sich auf die Flüssigkeiten beziehen, erhalten, der Bemerkung zufolge, daß der Einfluß des Druckes relativ gering ist, und also annähernd $dp = 0$ gesetzt werden darf; es ergeben sich dann die Gleichungen:

$$\frac{1}{t}\frac{dt}{dx_0} = -\frac{x_1 - x_0}{w_{10}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{t}\frac{dt}{dx_1} = \frac{x_1 - x_0}{w_{01}}.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich nachfolgende Regel: die Flüssigkeiten entfernen sich voneinander bei Temperaturerhöhung, falls die Substanzen sich unter Wärmeentwickelung mischen; sie nähern sich bei Erwärmung, falls die Mischung unter Absorption von Wärme stattfindet.[1]

Die genaue Lösung erhalten wir z. B. mittels der Gleichungen:

$$v_{10}dp - \frac{w_{10}}{t}dt - (x_1 - x_0)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_0^2}dx_0 = 0,$$

$$v_{20}dp - \frac{w_{20}}{t}dt - (x_2 - x_0)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_0^2}dx_0 = 0;$$

eliminieren wir aus diesen Gleichungen das Differential $dp$, so ergibt sich:

$$\left(\frac{w_{20}}{v_{20}} - \frac{w_{10}}{v_{10}}\right)\frac{dt}{t} = \left(\frac{x_1 - x_0}{v_{10}} - \frac{x_2 - x_0}{v_{20}}\right)\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_0^2}dx_0.$$

Im zweiten Gliede dieser Gleichung dürfen wir ohne merklichen Fehler den Bruch $\frac{x_2 - x_0}{v_{20}}$ wegen des großen Wertes von $v_{20}$ auslassen, und es gestaltet sich also die Regel über den Einfluß der Temperatur auf die Flüssigkeiten im Dreiphasengleichgewicht folgendermaßen: ist $v_{10}$ positiv, so entmischen sich die Flüssigkeiten bei Temperaturerhöhung, falls $\frac{w_{10}}{v_{10}} > \frac{w_{20}}{v_{20}}$ (dann ist aber notwendig $w_{10}$ positiv, wie sich schon nach der angenäherten Methode ergab); ist $v_{10}$ positiv, so mischen sich die Flüssigkeiten bei Erwärmung, falls $\frac{w_{10}}{v_{10}} < \frac{w_{20}}{v_{20}}$ (das ist gewiß der Fall für $w_{10}$ negativ, wie oben gefunden wurde, aber diese Bedingung zeigt sich jetzt als nicht notwendig). Ist $v_{10}$ negativ, so mischen sich die Flüssigkeiten bei Temperaturerhöhung, falls $\frac{w_{10}}{v_{10}} > \frac{w_{20}}{v_{20}}$ (dann muß aber notwendig auch $w_{10}$ negativ sein, wie sich oben ergab); ist $v_{10} < 0$, so werden sich die Flüssigkeiten bei Erwärmung entmischen, falls $\frac{w_{10}}{v_{10}} < \frac{w_{20}}{v_{20}}$. Man sieht leicht ein, daß die jetzt erhaltenen Bedingungen gewöhnlich mit den angenäherten übereinstimmen werden: es kann nämlich für $\frac{w_{20}}{v_{20}}$ der Ausdruck $t\frac{dp}{dt_{x0}}$ gesetzt werden, wo sich der Differentialquotient auf die Dampfflüssigkeitsgrenz-

[1] H. LE CHATELIER, Compt. Rend. **100**. p. 441. 1885.

kurve bezieht; um das zu beweisen, hat man nur in der bezüglichen Gleichung $dx_0 = 0$ zu setzen; ebenso hat man $\frac{w_{10}}{v_{10}} = t\frac{dp}{dt}$ ($x_0$ = konstant) auf der flüssigen Grenzkurve; und es wird nur in Ausnahmefällen die Bedingung $\frac{w_{10}}{v_{10}} < \frac{w_{20}}{v_{20}}$ erfüllt sein können, da es einen größeren Druck erfordert bei Temperaturänderung, den Gehalt auf der Flüssigkeitskurve konstant zu erhalten, als auf der Dampfkurve. In der Gleichung darf also gewöhnlich $\frac{w_{20}}{v_{20}} = 0$ gesetzt werden, und die Bedingungen vereinfachen sich dann zu den zuvor gefundenen.

Doch gibt es Ausnahmefälle; bisweilen geht nämlich bei Erwärmung der Gehalt der Phasen durch ein Maximum oder Minimum, und es muß dort das Vorzeichen von $\left(\frac{w_{20}}{v_{20}} - \frac{w_{10}}{v_{10}}\right)$ umkehren; auf solche Fälle kommen wir unten zurück.

Die verschiedenen Fälle sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

A. $v_{10}$ und $v_{01} > 0$; Kontraktion bei der Mischung; Druck macht die Flüssigkeiten mischbar.

a) $\frac{w_{10}}{v_{10}} > \frac{w_{20}}{v_{20}}$ und $\frac{w_{01}}{v_{01}} > \frac{w_{21}}{v_{21}}$, also auch notwendig $w_{10}$ und $w_{01} > 0$; Wärmeentwickelung bei der Mischung; Entmischung bei Erwärmung.

Beispiel: Triäthylamin und Wasser.[1]

b) $\frac{w_{10}}{v_{10}} < \frac{w_{20}}{v_{20}}$ und $\frac{w_{01}}{v_{01}} < \frac{w_{21}}{v_{21}}$ (also gewöhnlich $w_{10}$ und $w_{01} < 0$ d. h. Wärmeabsorption bei der Mischung); Mischung bei Erwärmung.

Beispiel: Propan und Methylalkohol.

B. $v_{10}$ und $v_{01} < 0$; Ausdehnung bei der Mischung; Druck entmischt die Flüssigkeiten.

a) $\frac{w_{10}}{v_{10}} > \frac{w_{20}}{v_{20}}$ und $\frac{w_{01}}{v_{01}} > \frac{w_{21}}{v_{21}}$, also notwendig $w_{10}$ und $w_{01} < 0$; Wärmeabsorption bei der Mischung; Mischung bei Erwärmung.

Beispiel: Hexan und Methylalkohol, Phenol und Wasser.[2]

b) $\frac{w_{10}}{v_{10}} < \frac{w_{20}}{v_{20}}$ und $\frac{w_{01}}{v_{01}} < \frac{w_{21}}{v_{21}}$ (also gewöhnlich $w_{10}$ und $w_{01} > 0$, d. h. Wärmeentwickelung bei der Mischung); Entmischung bei Erwärmung.

Kein Beispiel bekannt: kommt wahrscheinlich nicht vor.

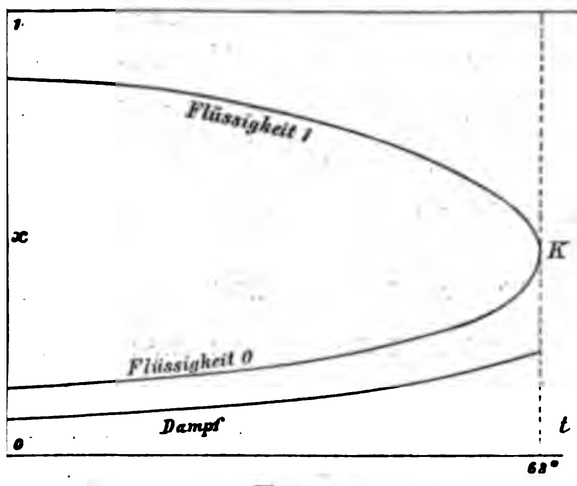
Ähnliche Rechnungen können über den Dampf 2 angestellt werden, aber wir wollen darauf nicht eingehen: die Änderungen im Gehalte des Dampfes sind in der Nähe eines kritischen Trennungspunktes offenbar viel unbeträchtlicher als die korrespondierenden Änderungen der flüssigen Phasen.

---

[1] Kleine Wärmeentwickelung und Kontraktion bei der Mischung beobachtet von F. Guthrie (Phil. Mag. (5) **18.** p. 31, 34. 1884). — [2] Wärmeabsorption bei der Mischung nach W. Alexejew, Wied. Ann. **28.** p. 523. 1886.

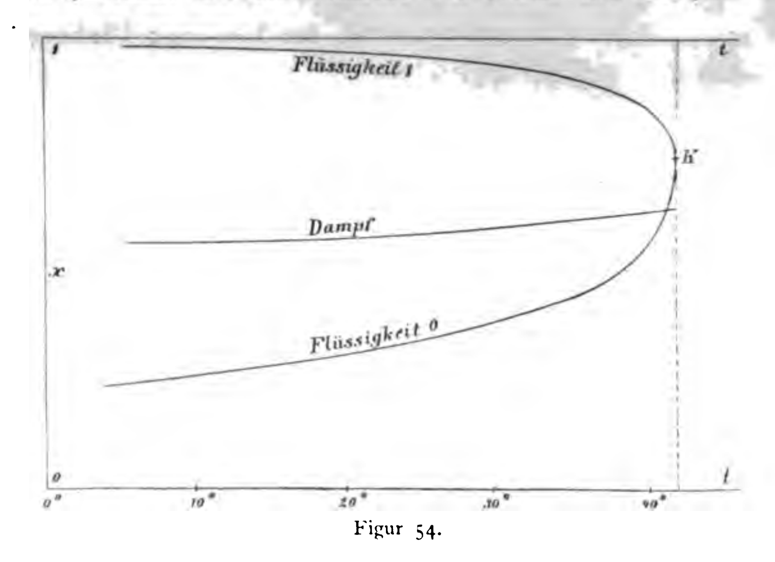
## Temperatur-Zusammensetzung-Diagramm.

Die betrachteten Änderungen in $x$ werden sachgemäß mittels eine
:urve wiedergegeben: solche Kurven sind von GUTHRIE,[1] ALEXEJEW,[2] I
UND[3] und anderen angewandt worden; diese Beobachter beschränkten
'ntersuchungen immer auf die Zusammensetzungen der flüssigen Phasen
ihre Kurven enthalten
auch nur die zwei si
$x_0$ und $x_1$ bezieh
Äste; es können die F
aber leicht durch I
fügung eines dritten
für den Dampf vervo
digt gedacht werden. S
vollständige Dreipl
kurven wurden zuers
KUENEN und ROBSON
öffentlicht und später
von SCHREINEMAKERS
Gemische von Phenol
Wasser auf Grund vo
obachtungen erhalten
In den Figuren 5;
58 geben wir einige
spiele von Drei-Pha




Figur 53.

:urven; Figur 53 ist die Figur von SCHREINEMAKERS für Phenol und Wa
er Dampfgehalt liegt in diesem Falle außerhalb der Flüssigkeitgehalte. Figur
ROTHMUND[6]) bezieht sich auf Gemische von Hexan und Methylalkohol:



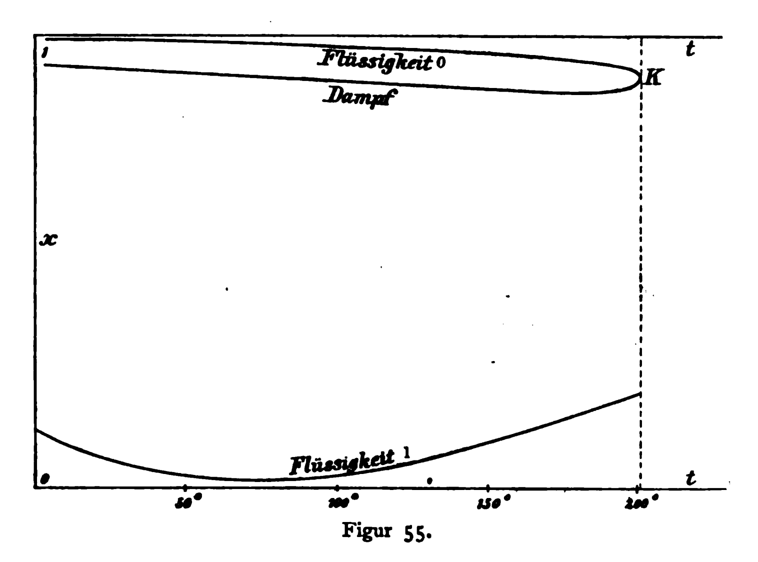

Figur 54.

)ampfast, welcher jedoch noch nicht experimentell bestimmt ist, ist der I
ıinzugefügt worden; der Dampfgehalt liegt bei diesen Gemischen zwischen

[1] F. GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18.** p. 31. 1884). etc. — [2] W. ALEXEJEW, WIED.
**18.** p. 305. 1886. — [3] V. ROTHMUND, Z. Physik. Chem. **26.** p. 433. 1898. – [4] J. P. KU
; W. G. ROBSON, Z. Physik. Chem. **28.** p. 342. 1899. — [5] F. A. H. SCHREINEMAKEI
'hysik. Chem. **35.** p. 462. 1900. — [6] V. ROTHMUND, Z. Physik. Chem. **26.** p. 456.

:n der Flüssigkeiten, doch kommt er unterhalb der Trennungstemperatur nach ı zum Vorschein (p. 153, 170). Die Flüssigkeiten weisen bisweilen Maxima Minima in ihren Zusammensetzungen auf. Die Figur 55 gibt die Verhältnisse ither und Wasser wieder.[1] Der Wassergehalt der Ätherschicht nimmt hier Erwärmung fortwährend zu. Beziehen wir den Index 0 auf die ätherische 1 auf die wässerige Schicht, so ist $v_{10} < 0$, da die Grenzkurve im $vx$-Diam sich anfangs nach der Seite der $x$-Achse hin ausbreitet (p. 172). Es also nach der Tabelle $\frac{w_{10}}{v_{10}} > \frac{w_{20}}{v_{20}}$ und $w_{10} < 0$, d. h. es wird Wärme biert bei der Lösung von Wasser in Äther, was auch von der Beobachtung tigt wird.[2] Wahrscheinlich kehrt aber das Zeichen von $v_{10}$ bei hohem ke um, und dann kann auch die Wärmeabsorption in eine Wärmeentwicke-übergehen.

Die Wasserschicht verliert bis etwa 80° C. Äther und nimmt später wieder r auf; es ist hier schon bei niedriger Temperatur $v_{01} > 0$[3] und es muß




Figur 55.

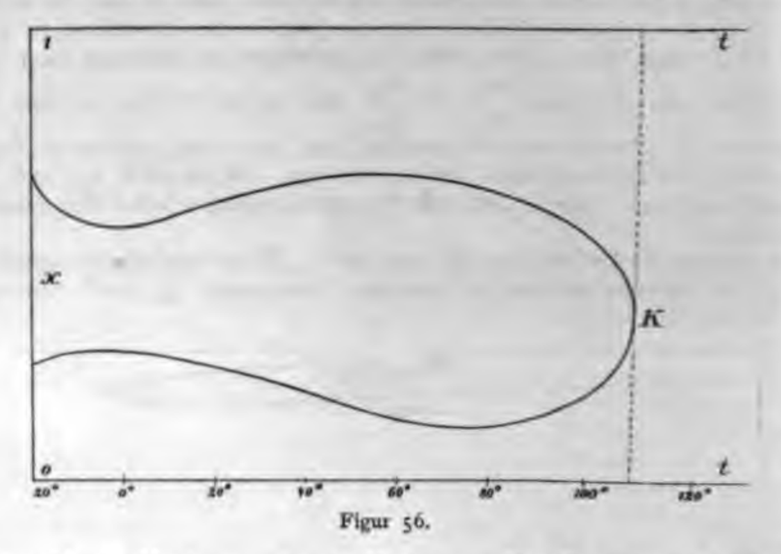
ılb anfangs $\left(\frac{w_{01}}{v_{01}} - \frac{w_{21}}{v_{21}}\right)$ größer und später kleiner als Null sein; unter-80° C. ist also jedenfalls $w_{01} > 0$, d. h. es wird Wärme entwickelt bei Lösung von Äther in Wasser; das stimmt auch mit den Beobachtungen.[4] rscheinlich behält $w_{01}$ sein Vorzeichen bei höherer Temperatur, da oberhalb kritischen Temperatur der Ätherschicht die Auflösung von Äther wohl von neentwickelung begleitet sein wird. Bei diesen Gemischen bilden die Flüssig-zweige der Dreiphasenkurven keine kritischen Punkte miteinander, sondern ereinigt sich der eine derselben mit dem Dampfzweige (s. weiter unten).

Gemische von Isobutylalkohol und Wasser zeigen nach ALEXEJEW[5] ein ches Minimum im Gehalt der Wasserschicht, und die Wärmetönungen haben gleiche Vorzeichen, wie bei Äther und Wasser. In diesem Falle fand EJEW, daß die positive Wärmetönung bei höherer Temperatur in eine neabsorption übergeht.[6] Das Verhalten dieser Gemische bedarf noch einer

[1] E. A. KLOBBIE, Z. Physik. Chem. **24.** p. 615. 1897. — [2] W. ALEXEJEW, WIED. Ann. ). 314. 1886. — [3] Das mittlere Resultat der Mischung ist nach GUTHRIE tatsächlich Kon-›n. — [4] W. ALEXEJEW, ibidem. — [5] W. ALEXEJEW, WIED. Ann. **28.** p. 315 (Fig. 12). — [6] l. c. p. 327.

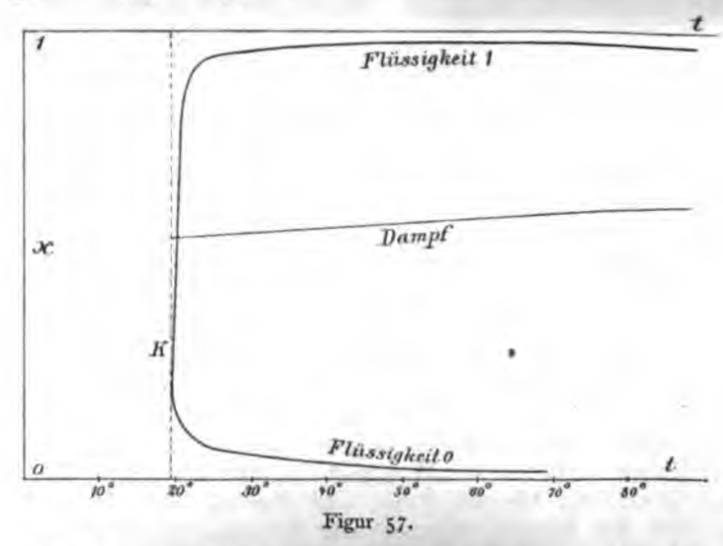
näheren Untersuchung. Ähnlich scheinen sich eine große Zahl von weiß-lichen Substanzen zu verhalten.

In Figur 56 ist die von ALEXEJEW[1] bei Gemischen von sekundärem Butyl-alkohol und Wasser erhaltene Kurve wiedergegeben: hier zeigen sich in beiden




Figur 56.

Ästen sowohl ein Maximum wie ein Minimum. Die Zuverlässigkeit dieser Beobachtung wird von ROTHMUND wohl mit Unrecht bezweifelt. Nach den mitgeteilten Formeln wird sich ein solcher besonderer Punkt dort vortun $\frac{w_{10}}{v_{10}} = \frac{w_{20}}{v_{20}}$ oder $\frac{w_{01}}{v_{01}} = \frac{w_{21}}{v_{21}}$: nun erklärt sich auch, warum die Umkehrp




Figur 57.

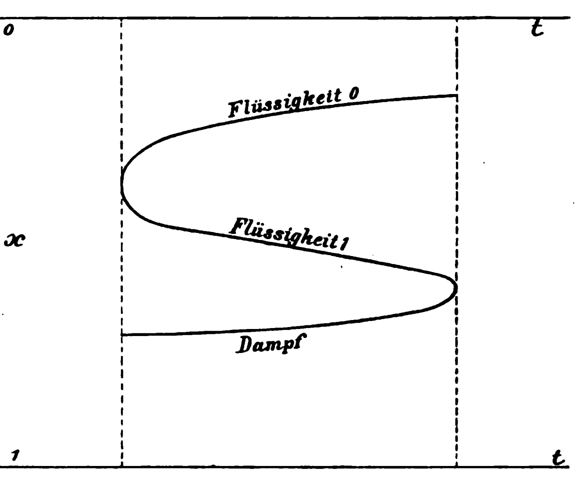
auf den beiden Ästen nicht bei der nämlichen Temperatur erreicht zu we brauchen; es ist nämlich ein Unterschied zwischen den Werten von $\frac{w_{20}}{v_{20}} =$

[1] W. ALEXEJEW, l. c. Figur 12a. 1886.

$\frac{w_{21}}{v_{21}} = t \frac{dp}{dt_1}$ auf der Dampfgrenzkurve zu erwarten. Eine in sich selbst .lossene Kurve, welche also sowohl einen unteren wie einen oberen Trennungs- t besitzt, kommt nach HUDSON[1] bei Nikotin und Wasser vor. Die Dreiphasen- : für Gemische von Triäthylamin und Wasser (ROTHMUND[2]) ist in der Figur 57 duziert: hier besteht ein unterer Trennungspunkt der zwei Grenzkurven; llt in dieser Figur noch der fast geradlinige und vertikale Verlauf in der : des Trennungspunktes auf: das Gemisch trennt sich also bei diesem Punkte ı Erwärmung fast augenblicklich in zwei Schichten, welche aus fast reinem ι und Wasser bestehen; in einem solchen Falle muß, wie wir noch näher ı werden, der Dreiphasendruck nur wenig kleiner sein als die Summe der pfdrucke der reinen Komponenten, wie der Verfasser[3] in dem vorliegenden auch durch unmittelbare Beobachtung bestätigt hat. Der Dampfast der /e ist noch hypothetischer Weise dem Diagramm hinzugefügt worden.

GUTHRIE[4] und vor kurzem LATTEY[5] haben eine ähnliche untere kritische .peratur bei Gemischen von Wasser mit Diäthylamin beobachtet: dieser Ver- konnte weder von FRIEDLÄNDER[6] noch vom Verfasser[7] bestätigt werden.

In Figur 58 ist schließlich der Fall wiedergegeben mit einer unteren kri- ıen Temperatur für die flüssigen Schichten und einer oberen kritischen Tempe- r für die eine Flüssigkeit den Dampf, wie wir später bei Gemischen Äthan mit einigen Alkon begegnen werden.



Figur 58.

Werfen wir jetzt einen : auf die gesamten bis- beobachteten Formen Dreiphasenkurve im $tx$- ;ramm, so bemerken wir große Mannigfaltigkeit, he uns für die Formung von allgemeinen ːln keinen Anlaß geben ı; die von einigen Au- ı[8] ausgesprochene Ver- ıng, daß die Flüssig- ːn immer einen oberen ;chen Punkt bilden soll- konnte nur entstehen, als die Dampfphase noch außer Betracht gelassen wurde. h weniger bestätigt sich die angenommene geschlossene Form der Kurve für beiden Flüssigkeiten:[9] dieselbe ist nur in einem Falle beobachtet worden bildet also eine sehr seltene Ausnahme.

Bemerken wir noch, daß nach ALEXEJEW[10] und ROTHMUND[11] in vielen ːn das empirische Gesetz des geraden Durchmessers annäherungsweise gilt: $^1/_2\,(x_0 + x_1)$ ist eine lineare Funktion der Temperatur.

Schließlich erwähnen wir, daß ROTHMUND die von NATANSON[12] vermutete igkeit des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände für die koexistierenden

---

[1] C. S. HUDSON, Z. Physik. Chem. 47. p. 113. 1904. — [2] V. ROTHMUND, Z. Physik. ı. 26. p. 461. 1898. — [3] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) 6. p. 650. 1903. — [4] F. GUTHRIE, Mag. (5) 18. p. 499. 1884. — [5] R. T. LATTEY, Phil. Mag. (6) 10. p. 397. 1905. — FRIEDLÄNDER, Z. Phys. Chem. 38. p. 385. 1901. — [7] J. P. KUENEN, l. c. — [8] ORME ;ON, Z. Physik. Chem. 7. p. 500. 1891. — [9] V. ROTHMUND, Z. Physik. Chem. 26. ı4. 1898. — [10] W. ALEXEJEW, l. c. — [11] V. ROTHMUND, l. c. — [12] L. NATANSON, ıysik. Chem. 9. p. 26. 1892.

Flüssigkeiten nicht bestätigt gefunden hat. Nach dieser Theorie sollten die Dreiphasenkurven, falls die spezifischen Volume der Bestandteile in Bruchteilen des kritischen Volumens und die Temperaturen in Bruchteilen der kritischen Temperatur ausgedrückt werden, einander bedecken. Diese Theorie hat sich aus der Analogie zwischen Lösen und Verdampfen entwickelt: man hat aber wohl öften übersehen, daß letztere nur für verdünnte Lösungen genügend begründet ist. Die VAN DER WAALSsche Theorie gibt für die Übertragung des fraglichen Gesetzes auf Flüssigkeiten auch keinen Anhaltspunkt, weder wenn man dasselbe mit der Zustandsgleichung noch auch mit dem Prinzip der mechanisch ähnlichen Bewegungen in Zusammenhang bringt. Die teilweise Löslichkeit hängt ja, wie wir gesehen haben, mit der Form der Zustandsgleichung nicht unmittelbar zusammen.

## Druck-Temperatur-Diagramm.

Die Erscheinungen bei teilweise mischbaren Substanzen können auch in der $pt$-Figur wiedergegeben werden; in derselben kann erstens der Zusammenhang zwischen Dreiphasendruck und Temperatur durch eine Dreiphasenkurve dargestellt werden, und zweitens kann die kritische Kurve für die zwei flüssigen Schichten der Figur hinzugefügt werden. Aus unseren früheren Betrachtungen geht nun folgende Regel hervor: dort wo eine Dreiphasenkurve endigt, muß eine kritische Kurve anfangen, und der gemeinsame Punkt der beiden Kurven ist der kritische Trennungspunkt. Nach dem auf p. 154 gesagten kann aber die kritische Kurve jenseits des Trennungspunktes in das metastabile und labile Gebiet der Figur durchgezogen werden; mit der Dreiphasenkurve ist das aber augenscheinlich nicht der Fall. Beispielsweise wollen wir die Verhältnisse bei Gemischen von Propan und Methylalkohol in der Figur 59 wiedergeben.[1] Die kritische Kurve zeigt in diesem Falle einen deutlich gekrümmten Verlauf, was aber in den anderen untersuchten Fällen gewöhnlich nicht zutrifft. Ein wenig unterhalb des Trennungspunktes kommt eine Maximumkurve zum Vorschein. Darauf kommen wir weiter unten zurück.

Thermodynamisch läßt sich der Verlauf der Dreiphasenkurve mittels der oben angegebenen Gleichungen bestimmen, indem aus je zwei derselben das Differential $dx$ eliminiert wird: es ergibt sich dann zunächst z. B. die Gleichung:

$$\left(\frac{v_{10}}{x_1 - x_0} - \frac{v_{20}}{x_2 - x_0}\right) dp = \left(\frac{w_{10}}{x_1 - x_0} - \frac{w_{20}}{x_2 - x_0}\right) \frac{dt}{t}\,; \qquad (1)$$

entwickelt man dieselbe, indem man für $v_{10}$, $v_{20}$ und $w_{10}$, $w_{20}$ ihre Werte nach p. 155 einführt, so ergibt sich der äußerst symmetrische Ausdruck[2]:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta_0(x_1 - x_2) + \eta_1(x_2 - x_0) + \eta_2(x_0 - x_1)}{v_0(x_1 - x_2) + v_1(x_2 - x_0) + v_2(x_0 - x_1)} = \begin{vmatrix} \eta_0 x_0 1 \\ \eta_1 x_1 1 \\ \eta_2 x_2 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} v_0 x_0 1 \\ v_1 x_1 1 \\ v_2 x_2 1 \end{vmatrix} . \qquad (2)$$

Diese Gleichung kann noch in etwas anderer Gestalt erhalten werden, indem mittels der Gleichung $w_{10} = pv_{10} + \varepsilon_{10}$ (p. 42) aus den ursprünglichen Gleichungen die Entropiewerte eliminiert und durch Energiewerte ersetzt werden, oder auch aus der Gleichung (2) mit Hilfe der Gleichung:

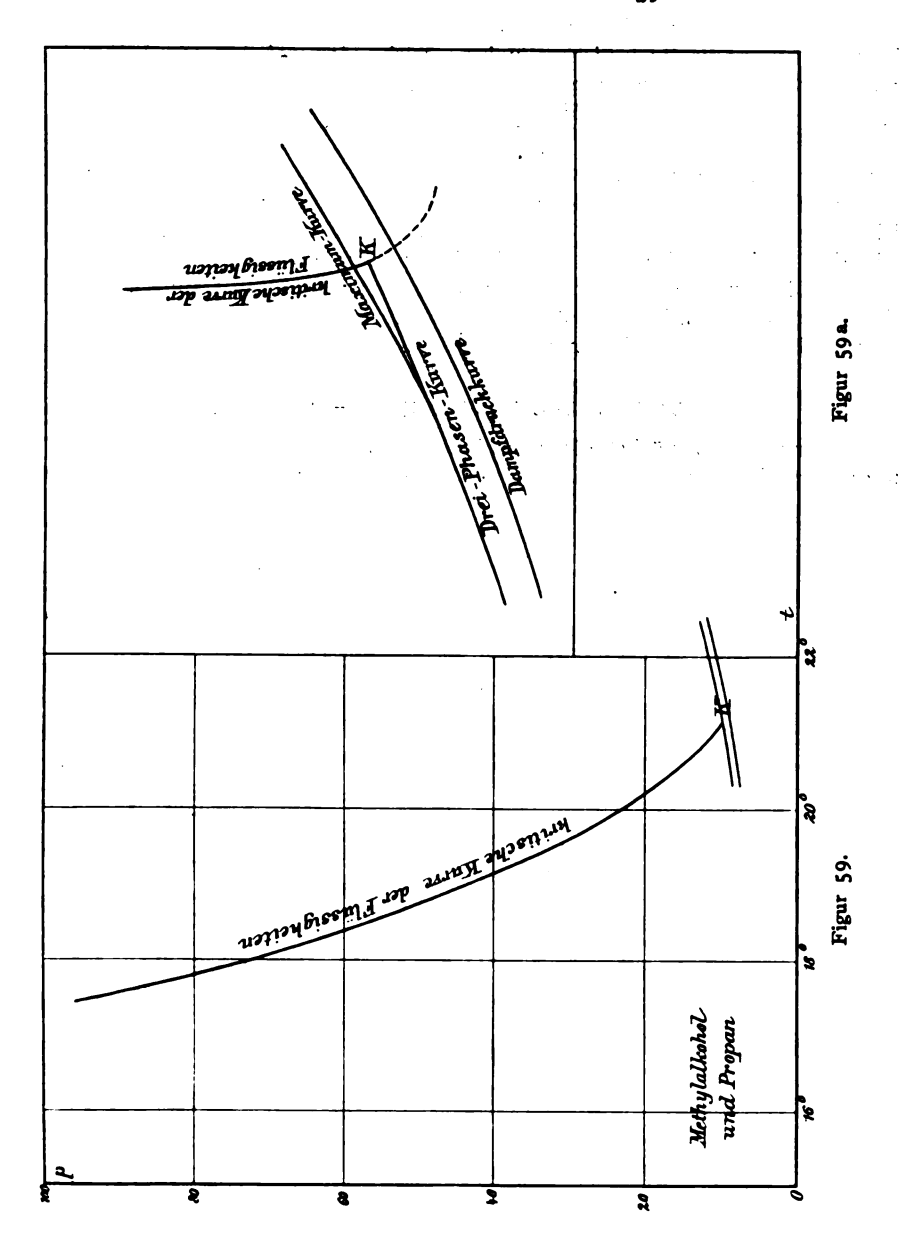
$$\zeta_0(x_1 - x_2) + \zeta_1(x_2 - x_0) + \zeta_2(x_0 - x_1) = 0,$$

welche letztere Beziehung aus den Gleichgewichtsbedingungen für die drei Phasen hervorgeht. Es ergibt sich dann leicht folgender Ausdruck:[3]

[1] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) 6. p. 642. 1903. — [2] J. W. GIBBS, Therm. Stud. p. 117. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 182. 1900.

$$t\frac{dp}{dt} - p = \begin{vmatrix} \varepsilon_0 x_0 & 1 \\ \varepsilon_1 x_1 & 1 \\ \varepsilon_2 x_2 & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} v_0 x_0 & 1 \\ v_1 x_1 & 1 \\ v_2 x_2 & 1 \end{vmatrix} . \quad (3)$$

s der obigen Gleichung (1) ersieht man sofort, daß $\frac{dp}{dt}$ wohl immer einen




Figur 59a.

Figur 59.

›sitiven Wert haben muß. Die Kurve liegt, wie wir schon wissen, entweder ›erhalb oder zwischen den Dampfdruckkurven der Komponenten.

Die relative Lage von Dreiphasenkurve und Grenzkurven ist ziemlich ver-ickelt und die Diskussion derselben kann füglich unterbleiben.

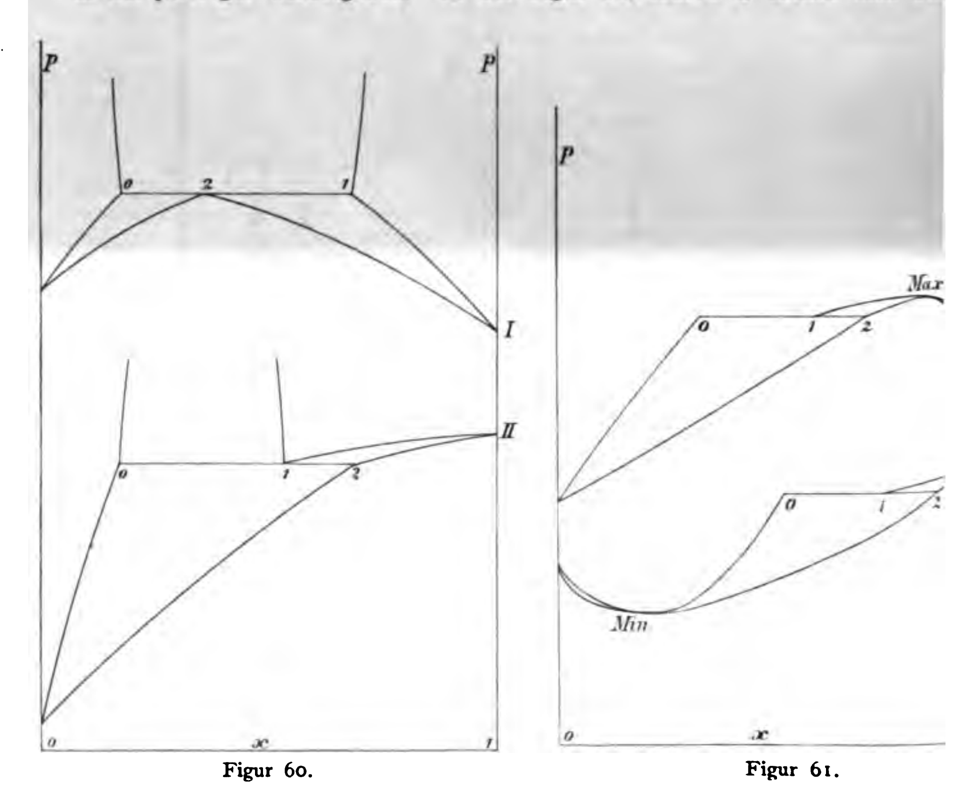
Für die kritische Kurve gilt die nämliche Gleichung, wie für kr
Kurven im allgemeinen (p. 87); dieselbe lautet:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2_p} : \frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p}$$

und es könnte dieselbe auch in den übrigen früher zur Anwendung gekom Gestalten gebraucht werden; nach früheren Ergebnissen ist der Nenner des Ausdruckes positiv für kritische Punkte, welche der $x$-Achse zugekehrt si umgekehrt; ist die Drucklinie ($p$ = konstant) eine solche ohne Wendepunl hängt das Vorzeichen von $\frac{\partial^2 v}{\partial x^2_p}$ von der Volumänderung bei der Vermi der reinen Komponenten ab, wie schon früher (p. 156) gezeigt wurde; ähnlicl offenbar für den Zähler des Ausdruckes, und so kommen wir zu genau der lichen Resultaten für die Richtung der kritische Kurve, d. h. für die Abl keit des kritischen Druckes von der Temperatur, wie früher an der zi Stelle. Die Kurve steigt nach hohen oder niedrigen Temperaturen, je na die Kontraktion und die Wärmeentwickelung bei der Vermischung der stanzen das nämliche oder entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

## Druck-Zusammensetzung-Diagramm.

Wir wollen zunächst die verschiedenen Fälle, welche wir besprochen h in der $px$-Figur wiedergeben. In der Figur 60, Kurve I, findet man den




Figur 60. Figur 61.

dargestellt, wo der Dampfgehalt zwischen denen der Flüssigkeiten liegt unc Druck dementsprechend ein höchster Druck auf der Dampfflüssigkeitsgrenzl ist. Die horizontale Gerade entspricht dem Dreiphasengleichgewichte: auf ders

enden die drei doppelten Grenzkurven, welche denjenigen in der $vx$-Figur entsprechen. Es ist hier der Fall gedacht worden, wo die Flüssigkeiten sich bei Druckerhöhung nicht mischen. Wie sich bei Temperaturerhöhung diese Grenzkurven modifizieren können und speziell in einem Trennungspunkte voneinander lösen, läßt sich leicht ohne weitere Figuren einsehen. Die Kurve II (Figur 60) gibt den Fall wieder, wo der Dampfdruck zwischen die Drucke der reinen Komponenten fällt: für die Flüssigkeiten ist hier Mischung durch Druck angenommen worden.

Die beiden Kurven in der Figur 61 reproduzieren die Fälle, wo es außerhalb des Dreiphasengleichgewichtes noch einen Maximum- (Kurve I) und einen Minimumdampfdruck (Kurve II) gibt. Ersterer Fall kommt, wie wir schon sahen, bei Phenol und Wasser vor;[1] der zweite Fall ist bei Gemischen von Wasser mit Chlor- und mit Bromwasserstoffsäure aufgefunden worden: die Existenz eines minimalen Druckes für diese Gemische ist schon seit lange bekannt (p. 129), und BAKHUIS ROOZEBOOM[2] beobachtete das Auftreten von zwei flüssigen Schichten bei hohem Drucke.

Auf die weitere Diskussion dieser Fälle können wir wohl verzichten; auch die Reproduktion der Grenzkurven in der $tx$-Figur dürfen wir wohl unterlassen: dieselben sind den $px$-Figuren sehr ähnlich.

## Metastabile und labile Zustände.[3]

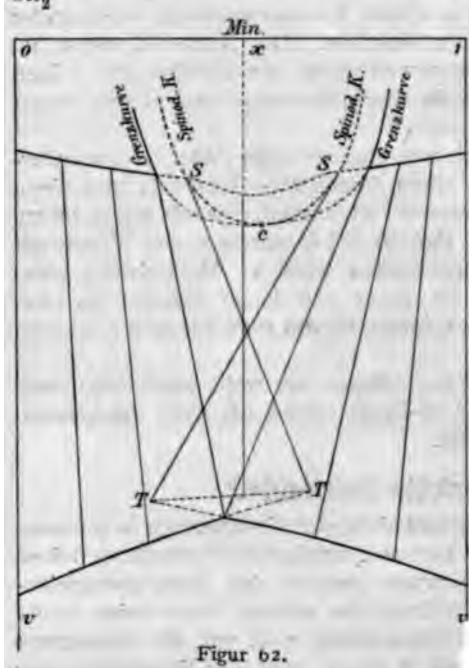
Wir wollen jetzt die wichtigsten Eigenschaften der Grenzkurven in metastabilen und labilen Zuständen mittels der thermodynamischen Formeln herleiten. Wie schon bemerkt, können die Grenzkurven jenseits des Dreiphasengleichgewichts verfolgt werden, indem auf die Bildung der dritten Phase keine Rücksicht genommen wird; wenden wir diese Betrachtung z. B. auf die Grenzkurve zwischen dem Dampfe 2 und der Flüssigkeit 0 an, so wird der Flüssigkeitszweig dieser Kurve in der $vx$-Figur bei ihrer Fortbewegung notwendig in einem bestimmten Momente die spinodale Kurve der Zweiflüssigkeitsgrenzkurve durchschneiden (Figur 62 in den Punkten $S$): diese spinodale Kurve bildet den Übergang zwischen dem stabilen und dem labilen Teile der Figur und ist thermodynamisch durch die Gleichung $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_0^2}\right)_p = 0$ charakterisiert. Substituieren wir diese Bedingung in die Gleichungen (p. 50):

$$v_{20}\,dp = (x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2}\,dx_0\,, \qquad v_{02}\,dp = (x_0 - x_2)\frac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}\,dx_2 \quad \text{und} \quad \frac{dx_2}{dx_0} = -\frac{v_{02}}{v_{20}}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2}}{\dfrac{\partial^2 \zeta_2}{\partial x_2^2}}\,,$$

so ersehen wir erstens, daß $\frac{dp}{dx_0} = 0$, d. h. der Dampfdruck, als Funktion des Flüssigkeitsgehaltes betrachtet, erreicht einen maximalen oder minimalen Wert (Figur 63, 64); es ist aber in diesem Augenblicke $\frac{dp}{dx_2}$ nicht gleich null und auch $x_0$ nicht gleich $x_2$ und es trägt also dieser Punkt einen durchaus anderen Charakter wie die oben so oft erwähnten Maxima oder Minima. Die dritte Gleichung zeigt, was in dem nämlichen Momente mit dem Dampfzweig geschieht: die Änderungen $dx_2$ und $dx_0$ haben im stabilen Teil das nämliche Vorzeichen gehabt, aber jetzt wird $\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2}$ negativ und es kehrt deshalb das Zeichen von $dx_2$

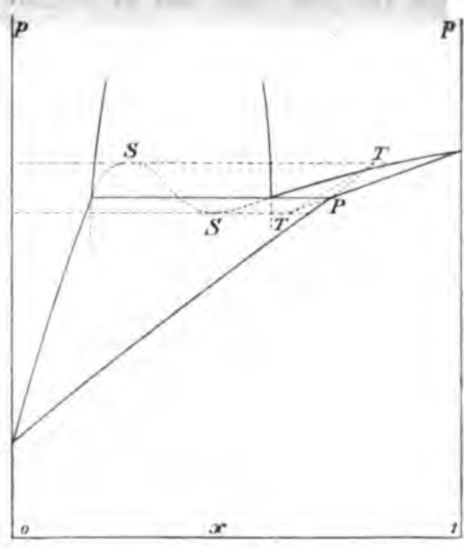
[1] F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Phys. Chem. **35**. p. 468. 1900. — [2] H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Z. Phys. Chem. **2**. p. 452. 1888. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 16, usw. p. 179 ff. 1900; Kon. Ak. Amsterdam. **13**. p. 625; **14**. p. 176. 1905.

um, d. h. die Dampfphase in der $vx$-Figur beginnt zurückzulaufen; der Wert von $\frac{dp}{dx_2}$ macht jedoch nach der zweiten Gleichung keinen Sprung und der Dampfzweig in der $px$-Figur weist also einen Kehrpunkt auf (Figuren 63, 64, Punkte $T$); dieses ist offenbar auch in der $vx$-Figur der Fall (Figur 62, Punkte $T$). Ähnliches gilt offenbar für den Punkt, wo der Flüssigkeitsast der betrachteten Grenzkurve zum zweiten Male die spinodale Kurve durchschneidet. Nach dem Durchgang durch diesen zweiten Punkt kommt man von selbst in den Zustand 12 hinaus und dann auf die zweite Grenzkurve: wenn man in dieser Weise die Kurven im labilen Teil komplettiert, bilden die zwei Dampf-Flüssigkeit-Grenzkurven nur eine einzige vollständig zusammenhängende Grenzkurve; dasselbe gilt für die $px$-Figur wie für die $vx$-Figur. In der $px$-Figur (63, 64) gibt der Punkt $P$, wo die beiden stabilen Äste der Dampfkurve einander durchschneiden, den Zustand des Dampfes im Dreiphasengleichgewichte




Figur 62.

und die mit dem Dampfe koexi- [illegible]renden Flüssigkeiten liegen auf dem [illegible]ssigkeitsaste in der nämlichen Höhe über der $p$-Achse. Wenn der Dan[illegible] zwischen den Gehalten der Flüssigkeiten liegt, so muß es einen Pu[illegible], wo $x_0 = x_2$, da der Flüssigkeitsgehalt dann den Dampfgehalt irgendwo [illegible]sieren muß. Dieser Punkt kann entweder auf den metastabilen Teil der Kurven fallen, oder auf den labilen Teil, und wir werden weiter unten sehen, wie der fragliche Punkt bei einer Annäherung an einen Trennungspunkt aus dem labilen in das metastabile und stabile Gebiet hinaustritt. Die vollständigen Dampfdruckkurven für letzteren Fall findet man in der Figur 64 wiedergegeben:[1] zwischen den beiden Punkten $S$, wo der Druck auf dem Flüssigkeitsast ein Maximum ist, tritt der Punkt, wo $x_0 = x_2$, als ein Minimum auf: hier berühren sich die beiden Äste der Grenzkurve in der gewöhnlichen Weise. Der Fall, wo das Maximum im metastabilen Teil liegt, braucht nicht auch noch gezeichnet zu werden.




Figur 63.

Liegt der Gehalt des Dampfes außerhalb derjenigen der Flüssigkeiten, so findet sich innerhalb des Dreieckes gewiß kein Punkt vor, wo $x_0 = x_2$, aber es kann dann ein solcher Punkt auf dem realisierbaren Teile der Grenzkurve

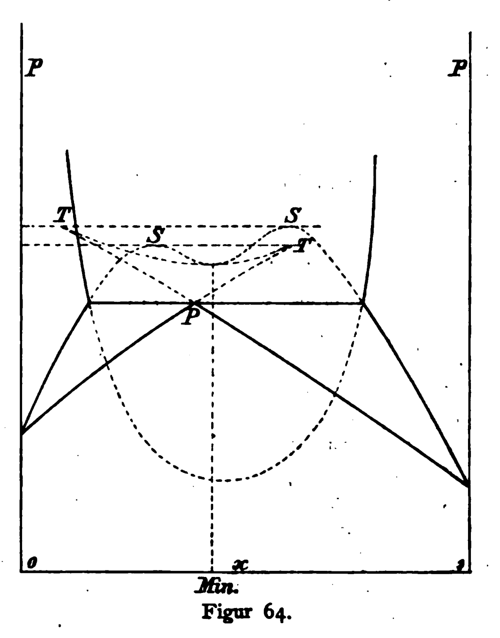
[1] PH. A. KOHNSTAMM, Z. Physik. Chem. **36**. p. 46. 1901.

vorkommen. In der Figur 63[1] ist der Fall ohne Maximum oder Minimum wiedergegeben.

Auch das Vorzeichen der Krümmung auf den verschiedenen Kurven in dem $px$-Diagramm kann mittels der thermodynamischen Gleichungen bestimmt werden: berechnen wir dazu z. B. für den Dampf den zweiten Differentialquotienten $\frac{d^2p}{dx_2^2}$; es ergibt sich dann:

$$\frac{d^2p}{dx_2^2} = \frac{x_0 - x_2}{v_{02}} \frac{d}{dx_2}\left(\frac{\partial^2\zeta_2}{\partial x_2^2}\right) + \frac{1}{v_{02}}\left(\frac{dx_0}{dx_2} - 1\right)\frac{\partial^2\zeta_2}{\partial x_2^2} - \frac{x_0 - x_2}{v_{02}^2}\frac{dv_{02}}{dx_2}\frac{\partial^2\zeta_2}{\partial x_2^2};$$

wie man leicht einsieht, sind es das zweite und dritte Glied dieses Ausdruckes, welche in dem fraglichen Punkte einen besonderen Wert annehmen, da sie $\frac{dx_0}{dx_2}$ enthalten; es wird nämlich dort $\frac{dx_0}{dx_2}$ unendlich groß; des großen Wertes von $v_{02}$ wegen hängt das Vorzeichen des Ausdrucks vom zweiten Gliede ab und da $v_{02}$ negativ ist, so geht der zweite Differentialquotient von einem sehr großen negativen Werte durch unendlich in einen positiven Wert über. Da nach p. 125 der Dampfzweig gewöhnlich bei $x = 0$ und $x = 1$ einen positiven Wert von $\frac{d^2p}{dx_2^2}$ aufweist, so müssen Wendepunkte auf demselben vorkommen können, entweder an beiden Seiten oder nur an der einen Seite; gab es z. B. außerhalb des Drei-Phasen-Gebietes einen maximalen Dampfdruck (Figur 61) und deshalb einen Punkt, wo $\frac{d^2p}{dx_2^2} < 0$, wie es bei Gemischen von Phenol und Wasser der Fall ist (s. oben), so würde kein Wendepunkt zwischen diesem Maximum und dem Umkehrpunkte bestehen. Auch in der $pT$-Figur können die Grenzkurven in das labile Gebiet hinein durchgezogen werden, aber hierauf gehen wir nicht ein.



Figur 64.

## Kritischer Trennungspunkt.[2]

Führen wir jetzt die Bedingungen für einen kritischen Trennungspunkt in die thermodynamischen Gleichungen ein; in einem solchen Punkte berühren sich zwei Grenzkurven in dem kritischen Punkte der einen derselben; früher wurde bewiesen (p. 70), daß in einem kritischen Punkte nicht nur $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_p} = 0$ ist, sondern auch der Differentialquotient dieser Größe die Grenzkurve entlang, da die spinodale Kurve die Grenzkurve im kritischen Punkte berührt. Es ist deshalb z. B. $\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2_p}\right) = 0$. Wir können diese Bedingung

[1] J. D. van der Waals, Kontinuität II. p. 18; Z. Physik. Chem. 2. p. 452. 1888. —
[2] J. P. Kuenen, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. Okt. 1903.

in die Gleichungen für $\frac{dp}{dx_0}$ und $\frac{d^2p}{dx_0^2}$ substituieren; letztere ist genau so gebildet wie die obige Gleichung für $d^2p/dx_2^2$. Es ergibt sich dann nicht nur $\frac{dp}{dx_0} = 0$, sondern auch $\frac{d^2p}{dx_0^2} = 0$; der Flüssigkeitszweig in der $px$-Figur hat deshalb im kritischen Trennungspunkte einen Wendepunkt mit einer der $x$-Achse parallelen Tangente. Dieser Schluß kann auch, ohne von den Formeln Gebrauch zu machen, geometrisch aus der Figur 63 gezogen werden: im Trennungspunkt fallen das Maximum und das Minimum $S$ und $S$ zusammen und es bildet sich also ein Wendepunkt. Auf dem Dampfzweige fallen in dem Trennungspunkte die beiden Umkehrpunkte $T$ und der Doppelpunkt $P$ zusammen und aus dem Ausdrucke für $\frac{dp}{dx_2}$ geht hervor, daß in diesem Augenblicke jede Besonderheit aus der Kurve verschwindet und dieselbe einen ganz kontinuierlichen Verlauf annimmt.

Das nämliche gilt in dem Falle, wo sich ein Punkt $x_0 = x_2$ zwischen den Punkten $S$ vorfindet, wie in der Figur 64; [illegible] lann muß aber jener Punkt aus dem labilen Gebiete zum Vorschein kommen, [illegible] ie der Trennungspunkt erreicht ist; der Vorgang auf den Kurven ist dann folgender: der Punkt, wo $x_0 = x_2$, nähert sich dem einen Maximum und fällt dan[illegible] bei einer gewissen Temperatur zusammen; in diesem Punkte ist dann sowohl $\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0^2} = 0$ wie auch $x_0 = x_2$; aus den Formeln sowie aus der Figur ersieht man, daß die beiden Differentialquotienten $\frac{dp}{dx_0}$ und $\frac{d^2p}{dx_0^2}$ verschwinden, d. h. [illegible]e [illegible]enzkurve hat wieder einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente. [illegible] m Momente passieren die beiden Punkte einander und tauschen ihre [illegible] us, d. h. der Punkt $x_0 = x_2$ wird nun ein wirkliches Maximum, z[illegible] auf dem metastabilen Teile der Kurve, und das andere Maximum trit[illegible] als Minimum auf, gerade wie in der Figur 63. Noch etwas später erreich[illegible] Maximum den Punkt, wo die drei Phasen koexistieren, und tritt dann in das stabile Gebiet hinaus. Die korrespondierenden Änderungen in dem Dampfzweige der $px$-Grenzkurve können auch leicht hergeleitet werden, doch brauchen dieselben hier nicht näher angegeben zu werden.[1]

Der Deutlichkeit wegen wollen wir noch einmal die betrachteten Umformungen in umgekehrter Richtung beschreiben: es sei der Trennungspunkt schon passiert und es werde nun die Temperatur allmählich der Trennungstemperatur genähert; in der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve bestehe ein Maximumdampfdruck: die beiden Grenzkurven nähern sich nun und berühren sich bei der Trennungstemperatur; der Berührungspunkt fällt aber im allgemeinen nicht mit dem Maximum zusammen;[2] bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung kann das Maximum aber in das metastabile und labile Gebiet hineindringen: es passiert dann nacheinander die konnodale oder Grenzkurve und die spinodale Kurve und liegt dann schließlich dort, wo es in manchen Fällen bei niedriger Temperatur gefunden wird.

Wenn man die hier betrachteten Erscheinungen durch Kurven in der $pt$-Figur wiedergibt, so muß man ein wenig unterhalb der Trennungstemperatur, wo Dreiphasenkurve und flüssige kritische Kurve zusammenkommen, eine Maximumkurve zum Vorschein kommen lassen (Figur 59a). Diese berührt in ihrem Anfangspunkte die Dreiphasenkurve; substituiert man nämlich die Be-

[1] J. J. VAN LAAR, Kon. Ak. v. Wet. Amst. 27. Juni 1903. — [2] Das Zusammenfallen der beiden Punkte wird noch unrichtig angenommen von J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Z. Physik. Chem. **28**, p. 346, Fig. 2. 1899, N. J. VAN DER LEE, Dissertation. Amst. 1898, J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 181. 1900, W. OSTWALD. WIED. Ann. **63**. p. 336. 1897.

dingung $x_2 = x_0$ in die Gleichung (p. 164) für die letztere Kurve, so ergibt sich $\frac{dp}{dt_3} = \frac{dp}{dt_{02}}$, und die Richtung der Grenzkurve (0,2) fällt mit derjenigen der Maximumkurve im fraglichen Punkte zusammen.

Aus dem obigen geht hervor, daß die Dampfdruckkurven bei Temperaturen, welche ein wenig jenseits des Trennungspunktes liegen, nur äußerst wenig gekrümmt sein werden, gerade wie die Isothermen oberhalb der kritischen Temperatur. Das muß immer der Fall sein, aber vorzugsweise dort, wo sich in der Nähe des Trennungspunktes noch ein Maximum vorfindet. Die Kurve ist dann, wie es z. B. die Versuche von VAN DER LEE über Phenol und Wasser beweisen, über eine große Strecke hin fast nicht von einer der $x$-Achse parallelen Geraden zu unterscheiden.

Die obigen Gesetze für kritische Trennungspunkte gelten offenbar im allgemeinen, ob die Grenzkurven außerhalb einander liegen oder einander umschließen, und auch dort, wo eine Dampfflüssigkeitskurve eine flüssige Kurve berührt im kritischen Punkte der ersteren: ein solcher Fall wird weiter unten erläutert werden. In Fällen, wo eine Grenzkurve ganz innerhalb einer zweiten verschwindet, wie z. B. bei Gemischen von Triäthylamin und Wasser und von Propan und Methylalkohol, kann die Anwesenheit derselben im metastabilen Gebiet jenseits der Trennungstemperatur experimentell bewiesen werden, falls es sich als möglich erweist, die Bildung der Dampfphase durch Siedeverzug zu verhindern. Es ist dem Verfasser[1] gelungen, bei den letzteren Gemischen diese Beobachtung anzustellen: es wurde das Gemisch bei einer Temperatur von 21°,4, also um einige Zehntel Grad oberhalb der kritischen Trennungstemperatur 21°,15, zunächst ganz verflüssigt und dann langsam der Druck vermindert; es wurde dann in der Flüssigkeit Siedeverzug erhalten und unter diesen Umständen, ehe der Dampf sich bildete, eine deutliche Trübung beobachtet, also eine Spaltung der Flüssigkeit in zwei koexistierende Schichten: bei der Druckverminderung war offenbar das Gemisch im metastabilen Gebiete auf die flüssige Grenzkurve gelangt und hatte sich dort in zwei mit Hinsicht auf den Dampf metastabile Flüssigkeiten gespalten; kam dann durch weitere Druckverminderung oder durch eine andere Ursache der Dampf zum Vorschein, so verschwand die Trübung sofort. Es scheint im allgemeinen leichter einen Verzug in der Dampfbildung zu realisieren als einen Verzug in der Spaltung einer Flüssigkeit in zwei andere.

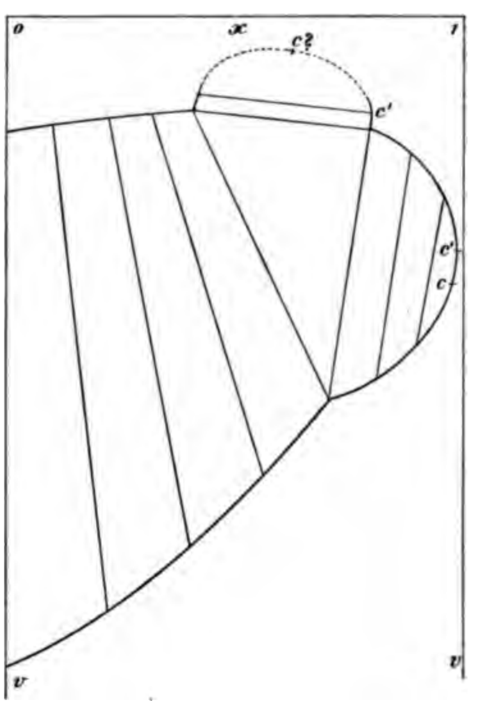
## Näherungsgesetze bei geringer Löslichkeit.

Wir können beim Dreiphasengleichgewicht, wie früher bei der Betrachtung zweier Phasen, die Bedingungen einführen, daß bei niedrigen Drucken der Dampf den Gasgesetzen genügt, und es ergeben sich dann z. B. Annäherungsformeln für die Abhängigkeit zwischen Temperatur oder Druck und Zusammensetzung des Dampfes: wir wollen hier nur den besonderen Fall behandeln, wo die beiden Flüssigkeiten einander nur sehr wenig lösen. In der Formel $\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_2(1 - x_2)}$, welche sich auf das Gleichgewicht zwischen Dampf und erster Flüssigkeit bezieht, setzen wir als erste Annäherung $x_0 = 0$ und erhalten dann durch Integration $p(1 - x_2) = p_a$, d. h. der Partialdruck der ersten Substanz $a$ im Dampfgemische ist gleich dem Dampfdruck dieses Stoffes im reinen Zustande, was natürlich auch aus früheren Ergebnissen gefolgert werden kann. In ähnlicher Weise erhalten wir für das Gleichgewicht zwischen Dampf und zweiter Flüssigkeit mittels der Formel $\frac{1}{p}\frac{dp}{dx_2} = \frac{x_2 - x_1}{x_2(1 - x_2)}$, wo jetzt $x_1 = 1$

[1] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) 6. p. 646. 1903.

verschwindet schließlich ganz innerhalb der übrigbleibenden Grenzkurve in genau analoger Weise wie z. B. bei Gemischen von Propan und Methylalkohol die Flüssigkeitskurve in die Dampfkurve aufgenommen wird.

Es fragt sich nun, wie bei noch höherer Temperatur die Grenzkurve sich weiter umformen wird, ob sich auf derselben auch irgendwo noch ein kritischer Punkt vorfindet, und endlich welche Form der kritischen Kurve zukommt, welche im kritischen Punkte der zweiten Komponente, Wasser, notwendig anfangen muß. Es steht aber bei Gemischen von Äther und Wasser der Verfolgung der Erscheinungen eine experimentelle Schwierigkeit im Wege, nämlich die starke chemische Einwirkung von Wasser auf Glas bei hoher Temperatur, welche die fragliche Untersuchung ganz unmöglich macht. Eine analoge Untersuchung ist aber für Gemische von Äthan und Methylalkohol durchgeführt worden und es sollen die Ergebnisse hier etwas ausführlich besprochen werden, da dieselben wahrscheinlich sich als typisch erweisen werden und auch für Äther und Wasser Gültigkeit haben müssen.



Figur 65.

## Äthan und Methylalkohol.[1]

Die Gemische von Äthan und Methylalkohol stimmen darin mit Äther und Wasser überein, daß das Dreieck schon bei den niedrigsten untersuchten Temperaturen vorhanden ist, und daß es deshalb nicht wie bei Triäthylamin und Wasser einen unteren Trennungspunkt für die Flüssigkeiten gibt; es besteht aber der Unterschied, daß der Dreiphasendruck jetzt kleiner ist als der Dampfdruck des Äthans und deshalb zwischen den beiden reinen Dampfdrucken liegt: dieser Unterschied ist aber mit Hinsicht auf die fraglichen Erscheinungen kein wesentlicher. Bei 32°,2, dem kritischen Punkte von Äthan, schließt sich die Grenzkurve in der $vx$-Figur (Figur 66) und der kritische Punkt, welcher sich da bildet, hat die normale Lage retrograder Kondensation erster Art, wie ohne weiteres deutlich sein wird. Bei 35°,37 verschwindet die Dampfflüssigkeitsgrenzkurve in der bei Äther und Wasser angegebenen Weise, indem sich dieselbe innerhalb der Hauptkurve zurückzieht und sich ein kritischer Trennungspunkt bildet. Betrachten wir jetzt die kritische Kurve, welche beim kritischen Punkte von Methylalkohol anfängt: fügt man eine kleine Menge von Äthan dem Methylalkohol zu, so wird dadurch die kritische Temperatur erniedrigt und der kritische Druck erhöht (Figur 67), gerade wie es so oft der Fall ist, wenn die kritischen Temperaturen der beiden Komponenten weit auseinander liegen. In der $vx$-Figur erscheint dann auch gerade wie sonst eine Grenzkurve mit ihrem kritischen Punkte der $x$-Achse zugewendet, welche sich bei Erniedrigung der Temperatur allmählich nach der Äthanseite ausbreitet: der kritische Druck passiert bei 120° durch ein Maximum und nimmt

[1] J. P. Kuenen, Phil. Mag. (6) 6. p. 638. 1903.

zu setzen ist, das analoge Resultat $px_2 = p_b$, und deshalb auch: $p = p_a + p_b$, d. h. der Dreiphasendruck ist der Summe der Dampfdrucke der Komponenten gleich. Lösen die Substanzen sich noch ein wenig, so findet man mit Hilfe von früheren Ergebnissen, daß der Partialdruck im Dampfgemische der einen Flüssigkeit durch die Gegenwart der anderen proportional der gelösten Menge erniedrigt wird (p. 145); wir ziehen daraus den Schluß, daß der Dreiphasendruck durch die gegenseitige Lösung der zwei Stoffe erniedrigt werden muß und daß somit jener Druck nur im extremen Falle vollständiger Unlöslichkeit gleich der Summe der Dampfdrucke sein kann und sonst immer kleiner ausfällt. Beispiele geringer Löslichkeit hat man in Wasser und Schwefelkohlenstoff, Wasser und Triäthylamin oberhalb der Trennungstemperatur, usw., und das Gesetz über die Dampfdrucke ist bei diesen Gemischen immer bestätigt gefunden.[1]

Die früher angegebenen Formeln für verdünnte Lösungen werden übrigens bei Problemen über die partielle Mischbarkeit nur selten fruchtbar verwertet werden können.

## Gemische, wo sich der Dampf an den kritischen Erscheinungen beteiligt.

Der größeren Übersichtlichkeit wegen haben wir bisher hauptsächlich diejenigen Gemische in unsere Betrachtungen aufgenommen, für welche die Trennungstemperatur der Grenzkurven weit unterhalb der kritischen Temperatur zwischen Dampf und Flüssigkeit liegt; es wurde jedoch schon im Anfang darauf hingewiesen, daß dieses nicht immer der Fall ist. Fassen wir z. B. die Verhältnisse bei Gemischen von Äther und Wa[illegible] ins Auge.

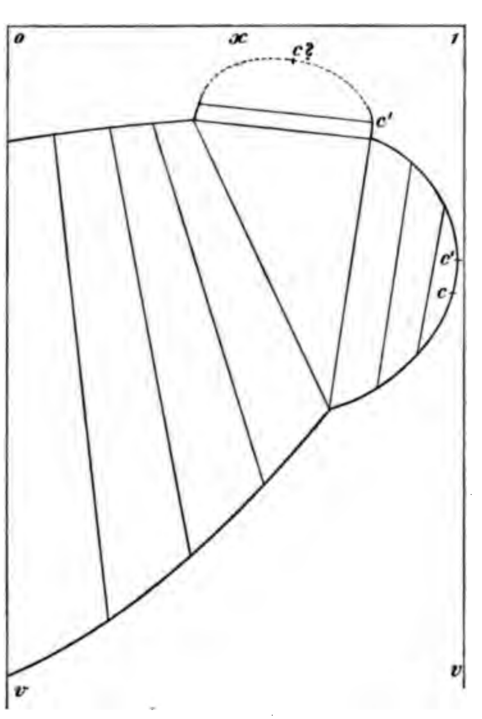
### Ä[illegible]asser.

Der Dreiphasendruck ist in [illegible]e etwas höher als der Dampfdruck des reinen Äthers und der Unterschied, [illegible]er beim Siedepunkt nur eben festzustellen ist, nimmt bei Temperaturerhöhung allmählich zu;[2] der Dampf enthält also etwas mehr Wasserdampf als die obere Schicht. Die Flüssigkeiten zeigen wenigstens im Anfang gar keine große Neigung sich einander zu nähern: es verliert sogar die Wasserschicht bei Erwärmung auf 100° C. noch ein wenig Äther (p. 161, Figur 55); inzwischen nähern sich die obere Flüssigkeit und der Dampf und bei ungefähr 201° C. werden dieselben identisch und bilden einen kritischen Punkt: in diesem Momente hört das Dreiphasengleichgewicht auf zu bestehen, gerade wie wenn die Flüssigkeiten einen kritischen Punkt bilden. Studiert man die Erscheinungen wieder mit Hilfe der $vx$-Figur (Figur 65), so ergibt sich sogar eine vollständige Analogie zwischen beiden Fällen. Bei 194° löst sich die Dampfflüssigkeitgrenzkurve von der $x$-Achse des Äthers, nämlich im Momente, wo derselbe seinen kritischen Punkt erreicht. Der kritische Punkt, welcher dann auf der Grenzkurve zum Vorschein kommt, ist, wie man aus der Figur ersieht, in jener Lage, wo retrograde Kondensation der zweiten Art zu erwarten ist, eine unmittelbare Folge von der Lage des Dampfes im Dreiecke. Steigt die Temperatur weiter, so zieht sich die kleine Dampfflüssigkeitgrenzkurve zusammen und

[1] Schon L. J. GAY-LUSSAC gab eine richtige Erklärung (Ann. Chim. Phys. [1] **49.** p. 392. 1832) der von J. LIEBIG (ibidem. p. 184) gemachten Beobachtung, daß der Siedepunkt solcher heterogener Gemische vielfach unterhalb derjenigen für die Komponenten liegt; später wurde die Erscheinung vielfach studiert, z. B. von D. GERNEZ (Compt. Rend. **86.** p. 472. 1878). Es gibt aber, wie wir gesehen haben, auch Fälle, wo der Dampfdruck und also der Siedepunkt zwischen den nämlichen Größen für die Komponenten liegen (s. Tabelle am Ende des Abschnittes). — [2] J. P. KUENEN & W. G. ROBSON, Z. Physik. Chem. **28.** p. 349 ff. 1899; J. V. ZAWIDZKI, ib. **46.** p. 21. 1903, wo auch einige ganz unhaltbare Ansichten von P. DUHEM über diese Gemische widerlegt werden.

verschwindet schließlich ganz innerhalb der übrigbleibenden Grenzkurve in genau analoger Weise wie z. B. bei Gemischen von Propan und Methylalkohol die Flüssigkeitskurve in die Dampfkurve aufgenommen wird.

Es fragt sich nun, wie bei noch höherer Temperatur die Grenzkurve sich weiter umformen wird, ob sich auf derselben auch irgendwo noch ein kritischer Punkt vorfindet, und endlich welche Form der kritischen Kurve zukommt, welche im kritischen Punkte der zweiten Komponente, Wasser, notwendig anfangen muß. Es steht aber bei Gemischen von Äther und Wasser der Verfolgung der Erscheinungen eine experimentelle Schwierigkeit im Wege, nämlich die starke chemische Einwirkung von Wasser auf Glas bei hoher Temperatur, welche die fragliche Untersuchung ganz unmöglich macht. Eine analoge Untersuchung ist aber für Gemische von Äthan und Methylalkohol durchgeführt worden und es sollen die Ergebnisse hier etwas ausführlich besprochen werden, da dieselben wahrscheinlich sich als typisch erweisen werden und auch für Äther und Wasser Gültigkeit haben müssen.



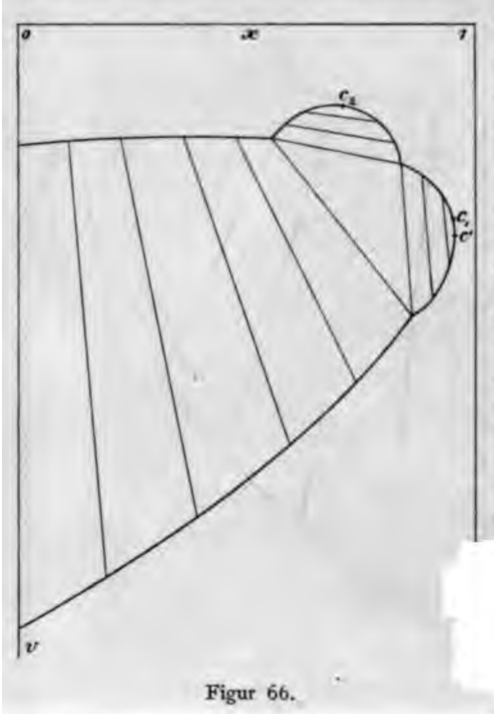

Figur 65.

## Äthan und Methylalkohol.[1]

Die Gemische von Äthan und Methylalkohol stimmen darin mit Äther und Wasser überein, daß das Dreieck schon bei den niedrigsten untersuchten Temperaturen vorhanden ist, und daß es deshalb nicht wie bei Triäthylamin und Wasser einen unteren Trennungspunkt für die Flüssigkeiten gibt; es besteht aber der Unterschied, daß der Dreiphasendruck jetzt kleiner ist als der Dampfdruck des Äthans und deshalb zwischen den beiden reinen Dampfdrucken liegt: dieser Unterschied ist aber mit Hinsicht auf die fraglichen Erscheinungen kein wesentlicher. Bei 32°,2, dem kritischen Punkte von Äthan, schließt sich die Grenzkurve in der $vx$-Figur (Figur 66) und der kritische Punkt, welcher sich da bildet, hat die normale Lage retrograder Kondensation erster Art, wie ohne weiteres deutlich sein wird. Bei 35°,37 verschwindet die Dampfflüssigkeitsgrenzkurve in der bei Äther und Wasser angegebenen Weise, indem sich dieselbe innerhalb der Hauptkurve zurückzieht und sich ein kritischer Trennungspunkt bildet. Betrachten wir jetzt die kritische Kurve, welche beim kritischen Punkte von Methylalkohol anfängt: fügt man eine kleine Menge von Äthan dem Methylalkohol zu, so wird dadurch die kritische Temperatur erniedrigt und der kritische Druck erhöht (Figur 67), gerade wie es so oft der Fall ist, wenn die kritischen Temperaturen der beiden Komponenten weit auseinander liegen. In der $vx$-Figur erscheint dann auch gerade wie sonst eine Grenzkurve mit ihrem kritischen Punkte der $x$-Achse zugewendet, welche sich bei Erniedrigung der Temperatur allmählich nach der Äthanseite ausbreitet: der kritische Druck passiert bei 120° durch ein Maximum und nimmt

[1] J. P. Kuenen, Phil. Mag. (6) 6. p. 638. 1903.

dann wieder ab, als bewegte sich die kritische Kurve auf den kritischen Punkt von Äthan hin; das ist jedoch nicht der Fall: bei 28° geht der kritische Druck durch ein Minimum und steigt dann äußerst rasch, schließlich mit einer nicht mehr nachweisbaren Krümmung nach oben. In der $vx$-Figur ist der kritische Punkt jetzt ganz nach der $x$-Achse gekehrt und die Grenzkurve, welche beim kritischen Punkte des Alkohols entstand und bei vollständiger Mischbarkeit die gewöhnliche Dampfflüssigkeitsgrenzkurve bilden würde, hat jetzt den Charakter einer Flüssigkeitsgrenzkurve angenommen. Aus derselben kommt dann bei 35°,37 die oben betrachtete kleine Grenzkurve zum Vorschein, welche sich bei 32°,2 an die $v$-Achse des Äthans anschließt. Wie diese Hilfsgrenzkurve im nicht stabilen Teil der Figur entstehen kann und sich bei Temperaturerniedrigung ausbreitet, bis sie mit dem einen ihrer kritischen Punkte durch die Hauptkurve hindurchbricht, ist von KORTEWEG[1] in seiner Arbeit über Falten und Faltenpunkte gezeigt worden: die fragliche Kurve ist in sich selbst geschlossen; sie entsteht auf der spinodalen Kurve und besitzt zwei kritische Punkte, ren einer im labilen Teil, der andere erst im metastabilen, später im staen Teil liegt. Der nicht-stabile Teil r kritischen Kurve ist in der Figur 67 ch angegeben worden: die Figur 67a ͻge von der relativen Lage der beiden in Betracht kommenden Kurven in der Nähe des kritischen Punktes von Äthan eine nähere Vorstellung geben.



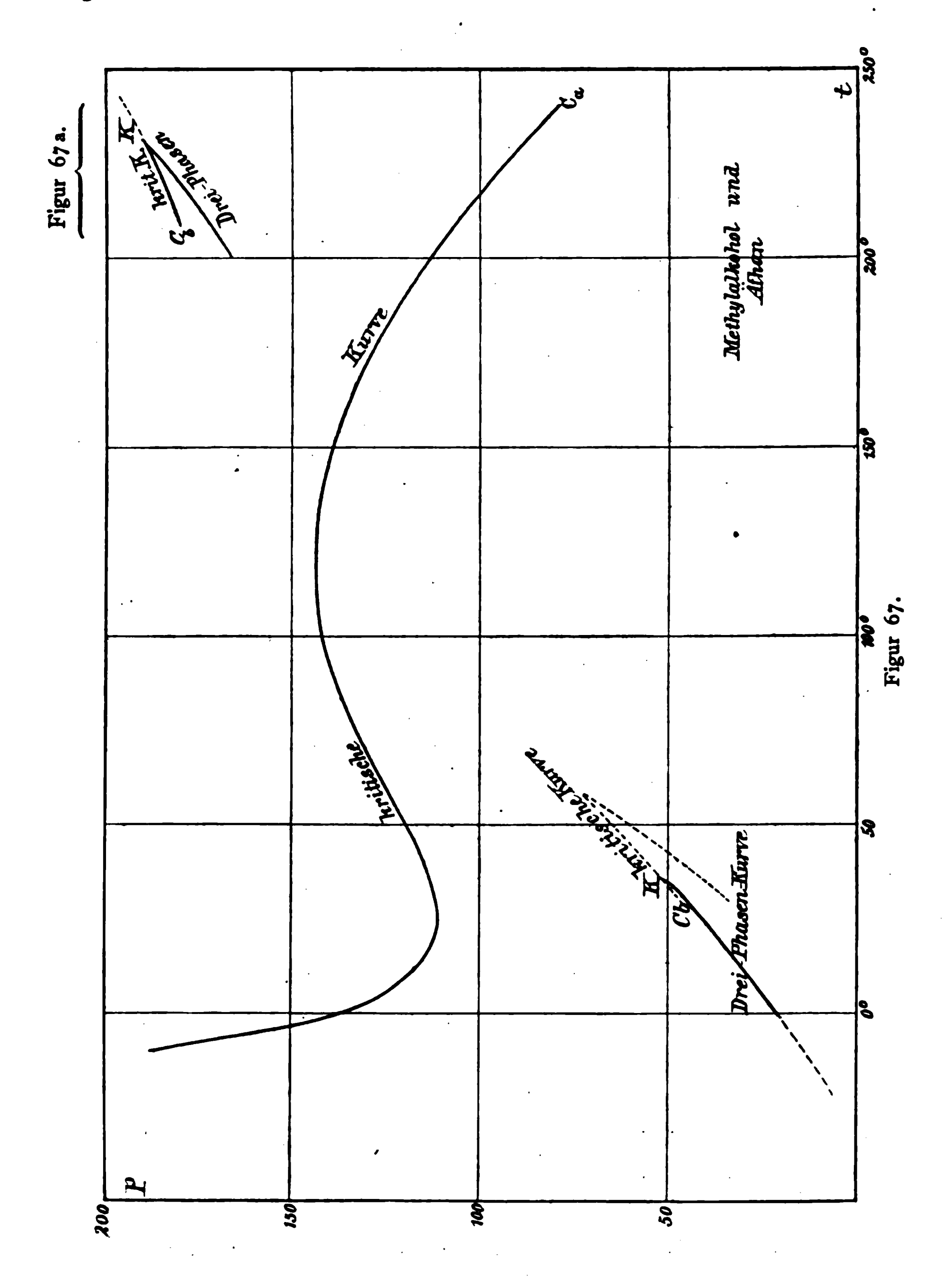
Figur 66.

Aus dem obigen ergibt sich, daß die Flüssigkeitskurve bei diesen Gemischen an der Seite der $x$-Achse abgeschlossen ist und daß die Flüssigkeiten durch Druck gemischt werden können: aber der erforderliche Druck nimmt bei Temperaturerniedrigung außerordentlich schnell zu; die Kurve ist bis — 10° verfolgt worden, wo schon ein Druck von etwa 275 Atmosphären erfordert wurde: es läßt sich zurzeit noch nicht sagen, ob diese Verhältnisse bei noch niedrigerer Temperatur immer so bleiben oder ob vielleicht der kritische Punkt verschwinden und die Grenzkurve sich also nach der $x$-Achse öffnen kann.

Es ist nun äußerst wahrscheinlich, daß die Verhältnisse bei vielen anderen Gemischen, wie z. B. bei Gemischen von Wasser mit Äther, mit Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Äthan und mit vielen anderen Stoffen, denjenigen bei Äthan und Methylalkohol ganz analog sind: es könnten dann z. B. Äther und Wasser, wenigstens oberhalb einer gewissen Temperatur, durch Druck zur Mischung gebracht werden, aber es lassen sich enorme, dafür erforderliche Drucke erwarten. Betrachten wir den Fall von Äther und Wasser in der Nähe des kritischen Punktes von Äther noch etwas näher: es wurde oben erwähnt, daß der Dreiphasendruck hier größer ist als der Druck reinen Äthers; die Hilfsgrenzkurve muß also bei diesen Gemischen mit ihrem kritischen Punkte nach der

[1] D. J. KORTEWEG, Arch. Néerl. **24.** p. 315. 1890. Vergl. J. P. KUENEN, Kon. Ak. v. Wet. Amst. Sept. 1902, J. D. VAN DER WAALS, ib. Okt. 1902.

ite der großen Volume zum Vorschein kommen, wie aus der Betrachtung der gur für Äthan und Methylalkohol unmittelbar hervorgeht; ist also die Flüssigitskurve auch hier nach der Seite der $x$-Achse geschlossen, so muß sich notendig auf derselben ein Punkt vorfinden, wo die Grenzkurve der $v$-Achse



Figur 67a.

Figur 67.

rallel ist, ein „zweiter“ kritischer Punkt, wo also $v_{10} = 0$ (Figur 65 $C'$), und tritt hier deshalb der Fall auf, wo diese Größe ihr Zeichen von negativ :h positiv wechselt, wie schon auf p. 161 angenommen wurde. Experimentell ın dieser Punkt einstweilen noch nicht studiert werden und wir brauchen rauf also nicht weiter einzugehen.

## Äthan und höhere Alkohole.[1]

Gemische von Äthan mit den höheren Gliedern der Alkoholreihe zeigen ein von Methylalkohol abweichendes ganz eigentümliches Verhalten: wir verfolgen die Erscheinungen am besten, indem wir vom kritischen Punkte des Alkohols ausgehen. Die Grenzkurve bildet sich hier anfangs genau wie bei Methylalkohol, aber der Druck, nachdem das Maximum passiert ist, fällt regelmäßig ohne einen minimalen Wert zu erreichen: doch zeigt die Grenzkurve gewissermaßen die nämliche Tendenz wie dort, ihren kritischen Punkt der $x$-Achse zuzuwenden, und derselbe läuft dann auch nicht in der normalen Weise auf den kritischen Punkt des Äthans zu; wie bei Methylalkohol erscheint aus der Grenzkurve eine Hilfsgrenzkurve, deren kritischer Punkt sich in der angegebenen Weise beim kritischen Punkte des Äthans an die $v$-Achse anschließt. Es bildet sich also hier wieder ein Dreiphasendreieck: der Unterschied gegen den vorigen Fall besteht nun hierin, daß der ursprüngliche kritische Punkt bei Temperaturerniedrigung nicht wie dort bestehen bleibt und nach hohen Drucken aufläuft, sondern sich langsamer fortbewegt als die übrigen Teile der Grenzkurve und demzufolge bei einer gewissen Temperatur innerhalb derselben verschwindet: in diesem Augenblicke verschwindet auch das Dreieck, und die drei Phasen sind deshalb in diesem Falle nur zwischen bestimmten Temperaturgrenzen zu realisieren. Es besteht hier also ein (unterer) Trennungspunkt für die zwei dichteren Phasen, wie bei Triäthylamin und Wasser, doch sind hier offenbar die Verhältnisse, dem Verschwinden des Dreieckes bei etwas höherer Temperatur zufolge, quantitativ von jenen verschieden. Wahrscheinlich findet aber etwas ähnliches mit jenen Gemischen bei viel höherer Temperatur statt. In der $pt$-Figur 68[2] ist die Dreiphasenkurve jetzt eine Kurve, welche an beiden Enden $KK$ abbricht: in den Endpunkten fangen die zwei Zweige der kritischen Kurve an, der eine läuft auf den kritischen Punkt des Äthans, der andere auf den kritischen Punkt des Alkohols zu. Auch können wie früher diese kritischen Kurven jenseits ihrer Endpunkte als metastabile und labile Kurven durchgezogen werden; vielleicht bilden sie eine zusammenhängende Kurve, wie in der Figur angegeben ist; für die Transformation der $vx$-Grenzkurven in diesem Falle verweisen wir wieder auf die Abhandlungen von Korteweg.

Es wurden diese Erscheinungen bei Gemischen von Äthan mit Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und normalem Butylalkohol beobachtet: die beiden in Betracht kommenden Trennungstemperaturen waren bei diesen Gemischen wie in der Tabelle angegeben:

Äthan mit einigen Alkoholen.

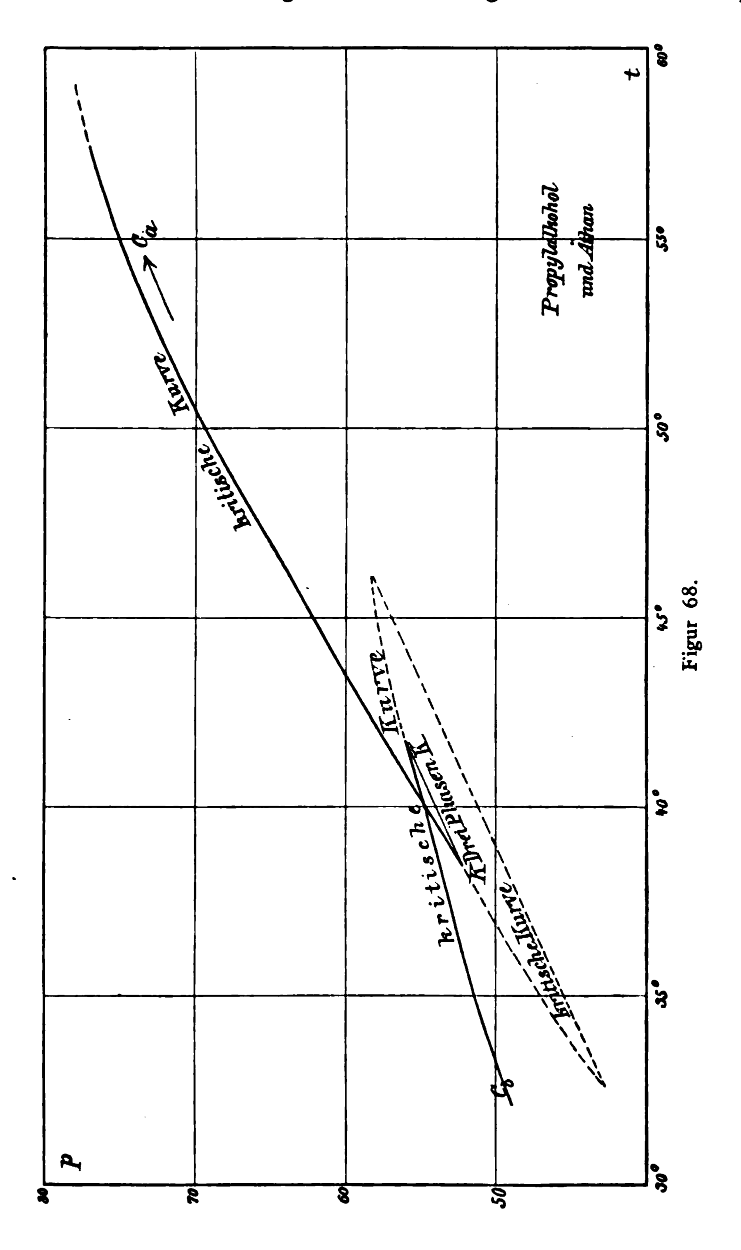
| Äthan mit | Unterer kritischer Trennungspunkt | | Oberer kritischer Trennungspunkt | |
|---|---|---|---|---|
| | Temp. | Druck | Temp. | Druck |
| Äthylalkohol | 32° | 47 | 40,7 | 54,9 |
| Propylalkohol | 38°,7 | 53 | 41,7 | 56 |
| Isopropylalkohol | ± 40 | — | ± 44 | — |
| n. Butylalkohol | 38,1 | 53,5 | 39,8 | 55 |

Je höher also der Alkohol, um so näher liegen die beiden Temperaturen einander, und bei Isoamylalkohol konnte eine Bildung von drei Phasen nicht mehr beobachtet werden.

Über das Aussehen der Dreiphasenkurven in der $tx$-Figur in den obigen

[1] J. P. Kuenen & W. G. Robson, Z. Physik. Chem. **28**. p. 358. 1899. — [2] Diese Figur gilt für Äthan mit Propylalkohol.

:n braucht nach unseren allgemeinen Betrachtungen (p. 160) nicht viel ge- zu werden: ein kritischer Punkt zwischen dem Dampfe und einer Flüssig- zeigt sich nämlich in der Figur in ganz analoger Weise, wie ein kritischer :t zwischen den zwei Flüssigkeiten: die bezüglichen Äste der Dreiphasen-




Figur 68.

: bilden eine einzige Kurve mit einer der $x$-Achse parallelen Tangente im chen Trennungspunkte. Einige solcher Fälle wurden schon früher (Figur 55 58) wiedergegeben: die Figur 55 bezog sich auf Gemische wie Äther und :r, Figur 58 gilt für Äthan mit Äthyl- oder Propylalkohol: dieselbe zeigt nteren kritischen Punkt für die Flüssigkeiten und bei etwas höherer Tempe- den kritischen Punkt für den Dampf und die eine Flüssigkeit.

## Ursachen der teilweisen Löslichkeit.

Wir wollen jetzt die Frage stellen, von welchen Umständen die teilweise Mischbarkeit der Flüssigkeiten in den verschiedenen Fällen bedingt sein kann: die Bildung der zwei flüssigen Schichten hängt offenbar nicht mit den nämlichen Faktoren zusammen wie die Spaltung eines Gemisches in Dampf und Flüssigkeit; letztere ist nämlich, wie wir früher sahen, eine Folge von der Gestalt der Isotherme für ein Gemisch von bestimmter Zusammensetzung, namentlich von der Anwesenheit eines labilen Teiles in derselben, und diese Gestalt ist, soweit wir wissen, von derjenigen für einheitliche Substanzen nicht wesentlich verschieden. Die Existenz der Flüssigkeitsgrenzkurve oder der Falte auf der Fläche, mit welcher sie zusammenhängt, ist nicht von der Form der Isothermen an sich bedingt, sondern von der Weise, in der dieselben sich allmählich ändern, wenn man von Gemisch zu Gemisch fortschreitet. Es erfordert also die Erklärung der beschränkten gegenseitigen Löslichkeit gar nicht die Annahme einer komplizierteren Beziehung zwischen Druck und Volum als in anderen Fällen. Denkt man sich in der $vx$-Figur eine Gerade parallel der $x$-Achse gezogen, und läßt man ein Gemisch durch allmähliche Änderung der Zusammensetzung die Zustände auf dieser Gerade durchlaufen, so ist die teilweise Mischbarkeit dadurch charakterisiert, daß der gedachte Übergang sich in der Mitte teilweise als labil erweist, während eine Änderung des Volums bei konstantem $x$ in dem nämlichen Gebiete fortwährend stabil sein kann. In dem labilen Gebiete der Flüssigkeitsgrenzkurve ist wieder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 < 0$, aber diese Beziehung hängt jetzt nicht mit einem kleinen oder negativen Wert von $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v}$, sondern mit einem kleinen Werte [illegible] $\frac{\psi}{x^2}$ zusammen. Damit soll nicht gesagt sein, daß man immer den Unte[illegible] zwischen beiden Grenzkurven konsequent beibehalten kann: wir haben [illegible] gesehen, wie die beiden Grenzkurven gewöhnlich miteinander zusammenhängen und daß auch bisweilen eine Grenzkurve bei Änderung der Temperatur sich allmählich derart umformen kann, daß sich schließlich ihr Charakter geändert hat; solche Erscheinungen widerstreiten aber nicht unserer Behauptung, daß die mit der fraglichen Eigenschaft zusammenhängenden Erscheinungen aus der Abhängigkeit der Konstanten in der Zustandsgleichung von der Zusammensetzung erklärt werden müssen, nicht aus der Gestalt der Gleichung selbst.

## Geringe Anziehung. Assoziation der Komponenten.

Nach der in einem früheren Abschnitte ausführlich besprochenen VAN DER WAALSschen Gleichung hängen die Attraktionskonstante $a$ und Volumkonstante $b$ bei Gemischen nach quadratischen Formeln von dem Gehalte $x$ ab und es wurde von VAN DER WAALS schon in seiner ursprünglichen diesbezüglichen Abhandlung bewiesen,[1] daß man den in jenen Formeln vorkommenden Konstanten $a_{12}$ und $b_{12}$, von welchen also die Eigenschaften der Gemische abhängen, solche Werte zuerkennen kann, daß dadurch das Auftreten der Flüssigkeitsfalte auf der $\psi$-Fläche und deshalb auch die Eigenschaften der teilweisen Mischbarkeit im allgemeinen erklärt werden. Schreibt man den Haupteinfluß der Größe $a_{12}$ zu, so ersieht man leicht, daß ein relativ kleiner Wert dieser Konstante, d. h. eine kleine gegenseitige Anziehung der Komponenten, für das Entstehen einer Flüssigkeits-

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 41 ff.

grenzkurve günstig ist; dieser Gedanke ist auch schon oft ganz unabhängig von Betrachtungen über die Zustandsgleichung aus einfachen direkten Überlegungen hergeleitet worden. Nehmen wir beispielsweise den Fall von Hexan und Methylalkohol: findet sich hier ein kleines $a_{12}$ vor, so erklärt sich daraus erstens das Minimum in der kritischen Temperatur, zweitens das Maximum im Dampfdruck und endlich die Spaltung in zwei Flüssigkeiten; auch die Ausdehnung bei der Vermischung der Flüssigkeiten und die dabei eintretende Wärmeabsorption vertragen sich gut mit der Annahme einer kleinen gegenseitigen Anziehung. Doch ist eine solche Erklärung nicht allgemein anwendbar: Gemische von Triäthylamin und Wasser mischen sich unter Wärmeentwickelung und Kontraktion: wollte man diese aus großer Attraktion der beiden Stoffe erklären, so würde das sich kaum mit der sehr geringen Mischbarkeit oberhalb 18°,7 vereinigen lassen. Es muß also auch der anderen Konstante, welche die Molekülgröße zum Ausdruck bringt, und im allgemeinen dem Molekularzustande der Komponenten und Gemische eine gewisse Rolle zuerkannt werden. Es wurde zuerst von LE CHATELIER,[1] später von LEHFELDT[2] und von VAN DER WAALS[3] bemerkt, daß von allen bekannten Gemischen, welche sich nur teilweise mischen, wenigstens eine Komponente eine abnorme, assoziierende Flüssigkeit ist[4]. ROTHMUND[5] hat gefunden, daß man die wichtigsten bisher untersuchten Substanzen nach ihrer gegenseitigen Mischbarkeit in eine Reihe ordnen kann, derart, daß diese Größe abnimmt, je weiter die Glieder dieser Reihe voneinander entfernt sind. Wir teilen diese Reihe hier mit: Wasser, Niedere Fettsäuren, Niedere Alkohole, Niedere Ketone, Niedere Aldehyde, Nitrile, Phenole, Aromatische Aldehyde, Äther, Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffe.

Die Reihe kann natürlich höchstens eine rohe qualitative Übersicht geben.

Man wird bemerken, daß das stark assoziierte Wasser und die Alkohole und Säuren zusammen das eine Ende dieser Reihe bilden, was wieder auf einen Einfluß der Assoziation hinweist. Es scheint hier also wohl ein ursächlicher Zusammenhang zu bestehen, aber es ist zurzeit noch nicht möglich, sich von dem Molekularzustande von Flüssigkeiten eine so detaillierte Vorstellung zu bilden, daß man imstande wäre, von diesem Zusammenhang zwischen Abnormität und beschränkter Löslichkeit eine vollständige Erklärung zu geben. Das nämliche gilt für den auch von ROTHMUND bemerkten Parallelismus zwischen der Stellung einer Substanz in der oben mitgeteilten Löslichkeitsreihe und dem Werte für die dielektrische Konstante; jedenfalls war ein gewisser Zusammenhang hier nicht unerwartet, da ja die dielektrische Konstante bekanntlich mit der Molekülgröße und diese wieder mit Assoziation zusammenhängt.

Was die Assoziation anbelangt, so sahen wir schon bei der Besprechung der Ursachen maximaler Dampfdrucke, daß wir uns den Vorgang bei der Mischung abnormer Flüssigkeiten gewissermaßen als die teilweise Aufhebung der Abnormität denken können: diese Auffassung zeigt, wie die Abnormität einer oder beider Komponenten den nämlichen Einfluß auf die Dampfdrucke haben kann wie eine relativ kleine gegenseitige Attraktion, und es folgt daraus zugleich, daß durch Assoziation das Auftreten von labilen Zuständen, d. h. von koexistierenden Flüssigkeitsschichten bedingt sein kann. Wir können uns wenigstens die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen aus den möglichen Kombinationen von Assoziation mit großer oder kleiner Attraktion einigermaßen erklären. Von diesem Gesichtspunkte aus wollen wir nun noch einige typische Kombinationen von Substanzen ins Auge fassen.

[1] ...HATELIER, Ann. des Mines. 11. p. 216. 1897. — [2] R. A. LEHFELDT, Phil. ..., 1899. — [3] J. D. VAN DER WAALS, Kontinuität II. p. 176. 1900. — ...CHNER (Dissertation, Amsterdam. 1905) eine Ausnahme gefunden worden, Nitrobenzol. [5] V. ROTHMUND, Z. Physik. Chem. 26. p. 488. 1898.

## Homologe Reihen.

Unter den assoziierenden Substanzen kennen wir einige, welche zu homologen Reihen gehören, in denen der Grad der Assoziation von Glied zu Glied sich regelmäßig ändert; die Alkoholreihe ist von spezieller Bedeutung, weil die Erscheinungen hier leicht bis an den kritischen Zustand verfolgt werden können; die Assoziation ist in diesem Falle für das niedrigste Glied am größten und nimmt bei den höheren Gliedern allmählich ab. Der Einfluß der Assoziation auf die gegenseitige Löslichkeit kann also bei Kombinationen von Alkoholen mit einer gegebenen anderen Substanz geprüft werden. Die Tabelle[1] enthält die kritischen Trennungstemperaturen bei Gemischen von einigen Alkoholen mit Schwefelkohlenstoff und Hexan; die kritische Temperatur nimmt hier ab, je höher der Alkohol in der homologen chemischen Reihe steht, was sich aus der genannten allmählichen Abnahme der Assoziation gut erklären läßt.

Kritische Trennungstemperaturen.

| | | |
|---|---|---|
| Methylalkohol und Hexan . . . . . . | 43° | ROTHMUND |
| | 37 | KUENEN |
| Äthylalkohol „ „ . . . . . . . | – 65° | KUENEN |
| Methylalkohol und $CS_2$ . . . . . . . . | 40°,5 | ROTHMUND |
| Äthylalkohol „ „ . . . . . . . . | – 14°,4 | GUTHRIE |
| | – 10°,6 | KUENEN |
| Propylalkohol „ „ . . . . . . . . | – 52° | KUENEN |
| n. Butylalkohol „ „ . . . . . . . . | – 80° | KUENEN |

Bei Gemischen von Wasser mit den Alkoholen sind die Verhältnisse jedoch ganz andere; die höheren Glieder der Reihe mischen sich hier nur unvollständig mit Wasser: die Gemische mit Propyl- und Isopropylalkohol sind schon bis an den Erstarrungspunkt des Wassers in allen Verhältnissen mischbar, aber es findet sich dort ein Maximum im Dampfdruck vor; auch Äthylalkohol weist noch eben ein Maximum auf und bei Methylalkohol ist dasselbe verschwunden: es sind die Verhältnisse bei diesen Gemischen also gewissermaßen umgekehrt. Es erscheint nicht wohl möglich, dieses abweichende Verhalten aus der Assoziation des Wassers zu erklären, da dieselbe die von der Assoziation des Alkohols hervorgerufenen Erscheinungen doch nur accentuieren könnte; nimmt man dagegen eine gegen Methylalkohol hin steigende gegenseitige Anziehung zwischen dem Alkohol und dem Wasser an, welche auch gegenseitige Assoziation der Moleküle veranlassen könnte, so könnte dieselbe den Einfluß der Assoziation der Komponenten neutralisieren, was aus früheren Betrachtungen genügend hervorgeht; mit dieser Auffassung ist die stark zunehmende Wärmeentwickelung bei der Vermischung von Wasser mit den Alkoholen in guter Übereinstimmung (Tabelle auf p. 142).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die ältere, von GUTHRIE und ALEXEJEW ausgearbeitete Auffassung, nach der bei den Erscheinungen die Bildung von Molekularverbindungen im Spiel sei, mit den neuen Theorien über Assoziation, namentlich über gegenseitige Assoziation, nahe verwandt ist.

Stellen wir schließlich noch einen Vergleich an zwischen den Gemischen von Methylalkohol mit den aufeinanderfolgenden Gliedern der Reihe der normalen Kohlenwasserstoffe, namentlich mit den bisher untersuchten Gliedern: Äthan, Propan, Pentan und Hexan.[1] Der Zusammenhang der Erscheinungen mit der Stellung des Kohlenwasserstoffes in der Reihe ist hier offenbar ein verwickelter: die Erscheinungen ändern sich hier nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ. Bei Hexan und Pentan findet sich ein oberer kritischer
oberhalb desselben liegt die Flüssigkeitsgrenzkurve
keitsgrenzkurve; bei Propan besteht ein oberer

[1] J. P. KUENEN, Phil. Mag. (6) 6. p.

ch dieselbe in die Hauptkurve zurück. Ähnliches würde für Äthan gelten, wenn er nicht der Fall vorläge, daß der kritische Punkt desselben erreicht wird, ehe die ıssige Grenzkurve verschwunden ist: demzufolge wird die gewöhnliche kritische urve in zwei Stücke gespalten, deren eines sich mit der kritischen Flüssigkeitskurve ı einer zusammenhängenden Kurve vereinigt. Der Unterschied zwischen Gemischen it Propan und mit Äthan erklärt sich also ohne Schwierigkeit aus dem Werte ɛr kritischen Temperatur dieser Substanzen: nicht so leicht erscheint die Deung des Unterschiedes in der Gestalt und der Lage der Flüssigkeitskurve bei esen beiden und den beiden anderen höheren Gliedern der Reihe; vielleicht : hier wieder eine größere Anziehung bei den niederen Gliedern im flüssigen ıstande im Spiel.

## Einfluß der Temperatur.

Was den Einfluß der Temperatur auf die Erscheinung der Mischbarkeit ıbetrifft, so dürfte man erwarten, daß im allgemeinen eine Temperaturerhöhung eselbe steigern würde, wegen der Abnahme der Assoziation; das ist nun auch der großen Mehrzahl der Fälle tatsächlich der Fall; doch gibt es Gemische it einer unteren kritischen Temperatur, wo also der Einfluß einer Temperaturhöhung im umgekehrten Sinne ausfällt. Es sei nun aber darauf hingewiesen, ıß es als eine offene Frage zu betrachten ist, ob Assoziation ausschließlich emperaturfunktion ist oder vielleicht auch von der Dichtigkeit abhängt: wäre tzteres der Fall, so würde es sich erklären, warum die gegenseitige Löslichkeit ıch in gewissem Maße von dem Druck abhängig gefunden ist. Auch die Er:heinung einer unteren kritischen Trennungstemperatur ließe sich dann besser ɛrstehen. Betrachten wir noch einmal den Fall von Wasser und Triäthylamin: nterhalb 18,7° müssen wir nach oben die Flüssigkeitsgrenzkurve als noch beehend annehmen, nur ist dieselbe dann vollständig von der Hauptkurve um:hlossen: könnte man dort, wie bei Gemischen von Propan und Methylalkohol hon experimentell gelungen ist (p. 171), die Gemische im metastabilen Gebiet ıtersuchen, so würde das Vorhandensein der fraglichen Grenzkurve ohne Zweifel stätigt werden; daß sich die Flüssigkeiten hier bei Erwärmung ausscheiden, n also nur sagen, daß die Flüssigkeitskurve der Bewegung der Hauptkurve zuge in das stabile Gebiet hinaustritt. Das zu lösende Problem ist also nicht sehr, den Einfluß der Temperatur zu erklären, als vielmehr aus dem Molearzustande der Komponenten und Gemische die Gestalt und die Lage der ıssigkeitsgrenzkurve herzuleiten; dazu fehlen aber zurzeit noch die nötigen haltspunkte.

### Tabellen zu Abschnitt VI.

#### a) Heterogene Gemische

(vergl. Tabelle über die Theorie von Gemischen im allgemeinen auf p. 48 und die experimentellen Arbeiten in der nachstehenden Tabelle).

1. J. Liebig, Ann. Chim. Phys. (1) **49.** p. 184. 1832. — 2. L. J. Gay Lussac, Ann. Chim. ys. (1) **49.** p. 392. 1832; Pogg. Ann. **25.** p. 498. 1832. — 3. M. L. Frankenheim, Lehre ı der Kohäsion. Breslau. p. 199. 1835. — 4. G. Magnus, Pogg. Ann. **38.** p. 481. 1836. — D. Abaschew, Recherches sur la dissolubilité mutuelle des liquides. Bull. de la Soc. Imp. s Nat. de Moscou. **30.** p. 271. 1857; Jahresbericht. p. 52. 1858. — 6. O. Lehmann, Molekularysik, II. Teil. p. 208. Leipzig. 1888. — 7. Orme Masson, Z. Physik. Chem. **7.** p. 500. 1891. 8. L. Natanson, Z. Physik. Chem. **9.** p. 26. 1892. — 9. J. de Kowalski, Compt. Rend. **9.** p. 512. 1894. — 10. M. Cantor, Wied. Ann. **56.** p. 492. 1895; **67.** p. 683. 1899. — . W. D. Bancroft, J. phys. chem. **1.** p. 143. 1896. — 12. A. Aignan et E. Dugas, ompt. Rend. **125.** p. 498. 1897. — 13. W. Ostwald, Wied. Ann. **63.** p. 336. 1897. — . H. le Chatelier, Compt. Rend. **130.** p. 1606. 1900. — 15. P. Saurel, J. phys. chem. p. 277. 1901. — 16. J. Friedländer, Z. Physik. Chem. **38.** p. 385. 1901. — 17. J. J. n Laar, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. **13.** p. 573, 660, 685; **14.** p. 14. 1905. — 18. D. van der Waals, ib. **13.** p. 625; **14.** p. 176. 1905.

[1] J. P. Kuenen, Phil. Mag. (6) **6.** p. 638 ff. 1903.

## b) Teilweise mischbare Flüssigkeiten: kritische Punkte usw.

| | | $\Delta v$ | $Q$ | Zitatnum |
|---|---|---|---|---|
| Wasser und Chlor | | | | 21. |
| Brom | D. | | | 21. |
| Chlorwasserstoff | Min. | | | 21. |
| Bromwasserstoff | Min. | | | 21. |
| Schwefeldioxyd | × | | | 21. |
| Kohlendioxyd | 31°,5 D. × | | | 12. |
| Schwefelkohlenstoff | | | | 3, 6, 17 |
| Äthan | 32°,15 D. | | | 12. |
| Chloroform | | | | 3. |
| Tetrachlorkohlenstoff | | | | 6, 17, 2 |
| Äthylbromid | | | | 17. |
| Äthyljodid | | | | 19. |
| Butyljodid | | | | 19. |
| Perchloräthan | | | | 20. |
| Butylalkohol | | | | 5. |
| Isobutylalkohol | 131° | − 0,90 | − 3°,15<br>+ bei niedr. $t$ für wässerige Schicht | 1, 10, 18 |
| Sek. Butylalkohol | 108° | | | 1. |
| Amylalkohol | > 150° | | | 1, 5, 18 |
| Caprylalkohol | | | | 5. |
| Äthyläther | 201° D. | − | + für Ä. in W.<br>− für W. in Ä. | 1, 7, 9, 12 |
| Methyläthylketon | 151° | | | 22. |
| Diäthylketon | > 180° | | | 22. |
| Buttersäure | < 0° | | | 16. |
| Isobuttersäure | 24°,5 | | | 22. |
| Essigester | | | | 1. |
| Butylbutyrat | | | | 18. |
| Propylpropionat | | | | 18. |
| Amylvalerat | | | | 18. |
| Ester | | | | 2. |
| Diäthylamin | U. | | | 7, 13, 30. |
| Triäthylamin | 18°,7 U. | − | + | 7, 13, 22. |
| Propionitril | 113° | | | 22. |
| Acetylaceton | 87°,5 | | | 22. |
| Bernsteinsäurenitril | 55° | | | 24. |
| Furfurol | 123° | | | 22. |
| Benzol | | | | 6, 17, 20, 2 |
| Toluol | | | | 17, 28. |
| Xylol | | | | 28. |
| Chlorbenzol | | | | 17. |
| Nitrobenzol | | | | 17. |
| Anilin | 165° | | − | 1, 15, 26, 28 |
| Phenol | 68° × Max. | | − | 1, 14, 15, 22, 27 |
| Anilinphenolat | 141° | | | 1. |
| p-Nitrophenol | < 0° | | | 16. |
| Benzoesäure | 116° | | | 1. |
| Salicylsäure | 93° | | | 1. |
| Metanitrobenzoesäure | 108° | | | 1. |
| Äthylbenzoat | | | | 17. |
| Naphtalin | | | | 17. |
| β-Kollidin | 6°,5 U. | | | 22. |
| Nikotin | 64° U. 205° | | + | 4, 29. |
| Terpentinöl | | | | 17. |
| Schwefel und Senföl | 124° | | | 1. |
| Benzol | 163° | | | 1. |
| Toluol | 180° × | | | 1, 8. |
| Xylol | × | | | 8. |
| Chlorbenzol | 116° | | | 1. |
| Anilin | 138° | | | 1. |

| | | $\Delta v$ | $Q$ | Zitatnummer |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelkohlenstoff u. Chloroform | < 0° | | | 23. |
| Methylalkohol | 40° | | | 22. |
| Äthylalkohol | − 11° | | | 7, 13. |
| Propylalkohol | − 52° | | | 13. |
| Butylalkohol | − 80° | | | 13. |
| Äthan und Methylalkohol | 35°,37 D. | | | 12, 13. |
| Äthylalkohol | 32° U. 40°,7 D. | | | 12. |
| Propylalkohol | 38°,7 U. 41°,7 D. | | | 12. |
| Isopropylalkohol | 40° U. 44° D. | | | 12. |
| Butylalkohol | 38°,1 U. 39°,8 D. | | | 12. |
| Propan und Methylalkohol | 21°,15 | | | 13. |
| Pentan und Methylalkohol | 19°,4 | | | 13. |
| Nitrobenzol | × | | | 11. |
| Hexan und Methylalkohol | 43° | | | 13, 22. |
| Äthylalkohol | − 65° | | − 2°55 | 13. |
| Petroleum und Essigsäure | < 0° | | | 5. |
| Amylen und Anilin | 14°,5 × | | | 11. |
| Methylalkohol und Aceton | < 0° | | | 23. |
| Äthylalkohol und Bernsteinsäurenitril | 31° | | | 26. |
| Äthyläther und Bernsteinsäurenitril | > 100° | | | 25. |
| Ameisensäure und Benzol | < 0° | | | 16. |
| Essigsäure und Benzol | < 0° | | | 5. |
| Benzol und Resorcin | 109° | | | 22. |
| Xylol und Mandelsäure | < 0° | | | 16. |

In der Tabelle bedeuten:

$\Delta v$ = die Volumvermehrung bei der Vermischung, in Prozenten des Gesamtvolums;
$Q$ = die Wärmetönung der Mischung in Temperaturgraden;
$U$ = ein unterer kritischer Trennungspunkt;
$D$ = ein kritischer Trennungspunkt zwischen dem Dampfe und der einen Flüssigkeit; dieses Zeichen gehört auch wohl der großen Mehrzahl derjenigen Gemische zu, für welche noch kein kritischer Punkt aufgefunden worden ist;
× = ein Dampfgehalt, welcher außerhalb der beiden Flüssigkeitsgehalte liegt;
Max. und Min. = ein maximaler und minimaler Dampfdruck außerhalb des Dreiphasengleichgewichtes; für die Mehrzahl der untersuchten Gemische findet sich jenseits der kritischen Temperatur ein Maximum im Dampfdruck vor: vergl. dazu die Dampfdrucktabelle auf p. 129 ff.

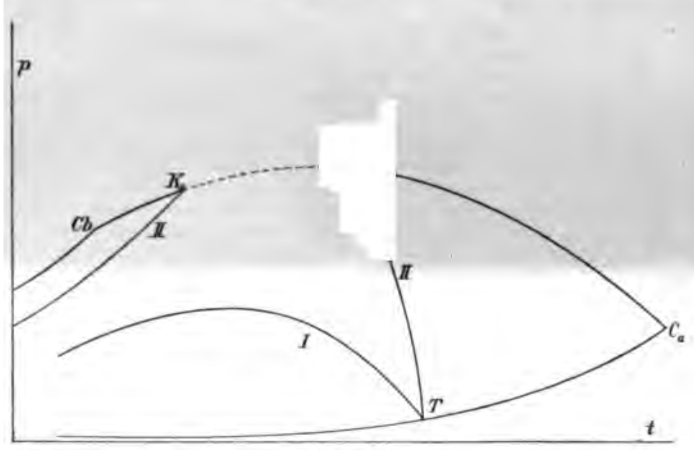
1. W. Alexejew, Wied. Ann. **28.** p. 305. 1886. — 2. W. D. Bancroft, Phys. Rev. **3.** p. 415. 1896. — 3. G. Chancel et F. Parmentier, Compt. Rend. **99.** p. 892. 1884; **100.** p. 773. 1885. — 4. H. le Chatelier, Compt. Rend. **100.** p. 441. 1885. — 5. E. Duclaux, Ann. Chim. Phys. (5) **7.** p. 264. 1876. — 6. D. Gernez, Compt. Rend. **86.** p. 472. 1878. — 7. F. Guthrie, Phil. Mag. (5) **18.** p. 495. 1884. — 8. J. K. Haywood, J. phys. chem. **1.** p. 232. 1897. — 9. E. A. Klobbie, Z. Physik. Chem. **24.** p. 615. 1897. — 10. D. Konowalow, Wied. Ann. **14.** p. 34. 1881. — 11. D. Konowalow, Drud. Ann. **10.** p. 360. 1902. — 12. J. P. Kuenen and W. G. Robson, Phil. Mag. (5) **48.** p. 180. 1899; Z. Physik. Chem. **28.** p. 342. 1899. — 13. J. P. Kuenen, Phil. Mag. (6) **6.** p. 637. 1903. — 14. N. J. van der Lee, Dissertation. Amsterdam. 1898; Z. Physik. Chem. **33.** p. 622. 1900. — 15. R. A. Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **47.** p. 284. 1899. — 16. O. Lehmann, Molekularphysik I. p. 270. Leipzig. 1888. — 17. A. Naumann, Berl. Ber. **10.** p. 1421, 1819, 2014, 2099. 1877. — 18. J. Pierre et E. Puchot, Compt. Rend. **73.** p. 599, 778. 1871; Ann. Chim. Phys. (4) **26.** p. 145. 1872. — 19. J. Pierre, Compt. Rend. **74.** p. 224. 1872. — 20. V. Regnault, Mém. de l'Acad. des Sc. **26.** p. 715. 1862. — 21. H. W. B. Roozeboom, Z. Physik. Chem. **2.** p 449. 1888. — 22. V. Rothmund, Z. Physik. Chem. **26.** p. 433. 1898. — 23. G. Ryland, Amer. Chem. J. **22.** p. 384. 1899. — 24. F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **23.** p. 417. 1897. — 25. F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **25.** p. 543. 1898. — 26. F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **27.** p. 95. 1898. — 27. F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **29.** p. 577. 1899; **35.** p. 459. 1900. — 28. S. Young, Fractional Distillation, Macmillan and Co. p. 52, 62, 89. 1903. — 29. C. S. Hudson, Z. Physik. Chem. **47.** p. 113. 1904. — 30. R. T. Lattey, Phil. Mag. (6) **10.** p. 397. 1905. — Weiter: E. H. Büchner (Dissertation. Amsterdam. 1905). Gemische von Kohlendioxyd mit Propyl-, Butyl-, Isobutylalkohol und Bromoform mit einem oberen kritischen Trennungspunkte; Gemische mit Urethan, Thymol, o-Nitrophenol, Nitrobenzol und verschiedenen Halogennitrobenzolen mit einem unteren kritischen Trennungspunkte. — A. H. W. Aten (Z. Physik. Chem. **54.** p. 124. 1905). Methyljodid und Pyridin. U.

# VII. Feste Phasen.

Obwohl wir keine eingehende Behandlung der Gleichgewichte, wo feste Phasen auftreten, beabsichtigen, so wollen wir doch mit einigen Worten den Zusammenhang zwischen jenen und den oben dargelegten Dreiphasengleichgewichten zwischen Dampf und zwei Flüssigkeiten, namentlich im kritischen Gebiete, besprechen, für diejenigen Leser, welche sich in jenes spezielle Gebiet vertiefen wollen.

Man hat schon seit langem[1] Fälle beobachtet, wo feste Stoffe sich in dem kritischen Gebiete an den Gleichgewichten beteiligen, und man kann sich jetzt wo die allgemeinen Gleichgewichtsprinzipien so geläufig geworden sind, das Erstaunen, welches solche Erscheinungen (Auflösung eines festen Stoffes in einem Gase) gewissermaßen erregten, fast nicht mehr erklären. Es ist jedoch erst seit Kurzem der Fall, daß man das Verhalten fester Stoffe im kritischen Gebiete vom modernen Standpunkte aus speziellen Untersuchungen unterworfen hat.

Es sollen hier nur diejenigen Fälle betrachtet werden, wo die feste Phase eine konstante Zusammensetzung besitzt und also nicht kontinuierlich in die




Figur 69.

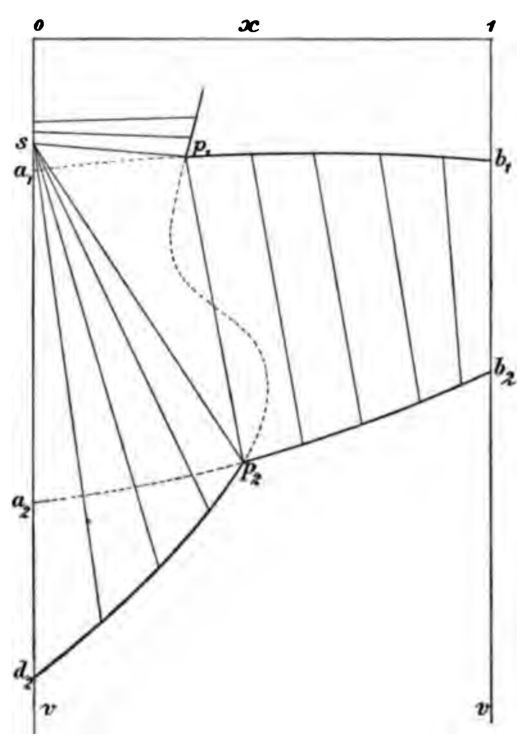
flüssige übergehen kann: darin besteht eben der fundamentale Unterschied zwischen den früheren und den jetzt zu erledigenden Gleichgewichten, welcher eine besondere Erwähnung wünschenswert macht. Von den drei Phasen — fester Stoff, gesättigte Flüssigkeit und Dampf — können also nur die beiden letzteren identisch werden und einen kritischen Punkt bilden. Mit jenem Unterschiede hängt auch der Umstand zusammen, daß die Dreiphasenkurve in der $pt$-Figur bei festen Phasen eine von der früheren abweichende Gestalt aufweist.

Wir nehmen an, daß die Komponente mit den niedrigsten Dampfdrucken in reinem Zustande als fester Stoff auftritt: lassen wir dann überdies Ausnahmefälle beiseite, so können wir im allgemeinen sagen, daß die Dreiphasenkurve oder Schmelzkurve im Schmelzpunkte oder genauer im Tripelpunkte $T$ dieser

[1] Z. B. J. B. HANNAY, Pr. R. S. L. **30.** p. 178, 478. 1880; L. CAILLETET & P. HAUTEFEUILLE, Compt. Rend. **92.** p. 840. 1881; P. VILLARD, J. de Phys. (3) **5.** p. 453. 1896; Ann. Chim. Phys. (7) **10.** p. 409. 1897.

Substanz anfängt und nach niedrigeren Temperaturen hinläuft, anfangs steigend, d. h. nach höheren Drucken, aber später notwendigerweise nach abnehmenden Drucken (Figur 69, Kurve I). Ist die kritische Temperatur der zweiten Substanz höher als die Schmelztemperatur der ersten Komponente, so gehören die festen Gleichgewichte einem anderen Temperaturgebiete an als die kritischen Erscheinungen der Gemische und brauchen dann, wie schon bemerkt, hier nicht in Betracht gezogen zu werden; sind dagegen die genannten Temperaturen wenig verschieden oder liegt sogar der Schmelzpunkt höher als die kritische Temperatur, so können die beiden Gruppen von Erscheinungen ineinander hineingreifen (Figur 69, Kurve II).

Das vorliegende Problem kann wieder am besten mit Hilfe der $vx$-Figur erledigt werden: bei einer Temperatur, welche höher ist als der Schmelzpunkt, fängt die doppelte Grenzkurve in der gewöhnlichen Weise an der $v$-Achse an, da die Substanz flüssig ist und der feste Stoff sich nicht absetzen kann; wird aber eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes gewählt, so ist die Substanz als Flüssigkeit metastabil und das nämliche muß dann auch mit einem Teile der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve der Fall sein. Die Figur 70 gibt die Sachlage in diesem Zustande wieder:[1] der feste Stoff wird durch den Punkt $S$ auf der Achse dargestellt; weiter wird man das Dreiphasendreieck $p_2 p_1 S$, die Grenzkurve für Dampf und festen Stoff $d_2 p_2 S$ und diejenige für das Gleichgewicht zwischen flüssig und fest erkennen. Da der Druck nur einen sehr geringen Einfluß auf das Volum der festen Phase ausübt, sieht es in der Figur aus, als ob die Verbindungsgeraden zwischen Dampf und festem Stoff sich von einem Punkte $S$ fächerförmig ausbreiten. Die eine Hälfte der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve $a_2 a_1 - p_2 p_1$ ist von den anderen Gleichgewichten vollständig überdeckt, d. h. von dem Gesichtspunkte der $\psi$-Fläche aus: die neuen Gleichgewichte, an welchen der feste Stoff teilnimmt, liegen unterhalb der Dampfflüssigkeitsgleichgewichte, entsprechen also einer kleineren freien Energie und besitzen deshalb größere Stabilität.



Figur 70.

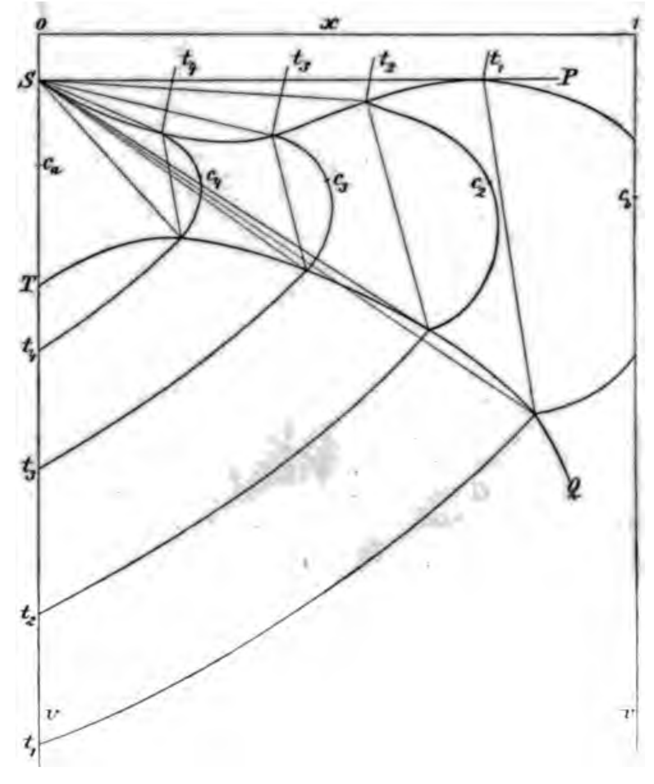
Es ist in der Figur angenommen worden, daß die Flüssigkeit ein größeres Volum hat als der feste Stoff, wie es auch gewöhnlich der Fall ist, und daß das flüssige Gemisch weniger von der zweiten Substanz enthält als der Dampf, was nicht immer zutreffen wird. Die Volume der mit dem festen Stoffe koexistierenden Dämpfe sind größer als die metastabilen Dampfgemische, welche mit den flüssigen

[1] Eine solche Figur wurde zuerst von J. P. KUENEN und W. G. ROBSON (Phil. Mag. (6) 4. p. 124 ff., Fig. 5 und 6. 1902) angewandt.

Phasen in Gleichgewicht sich befinden: das ist auch notwendig der Fall, w der Druck für erstere nach einem bekannten Gesetze kleiner ist als für letzte

Es sei schließlich noch bemerkt, daß die Dämpfe und die Flüssigkeit welche mit dem festen Stoffe koexistieren können, in der angegebenen We dem Kontinuitätsprinzipe zufolge durch die metastabilen und labilen Teile d Figur hindurch vereinigt werden können: eine nähere Diskussion dieser Verb dungskurve kann aber hier wohl unterbleiben.[1]

Man denke sich jetzt die Temperatur allmählich erhöht: es zieht sich da das Dreieck nach der $v$-Achse zurück und verschwindet dort beim Schme punkte der ersten Substanz; liegt nun aber der kritische Punkt der zweiten S

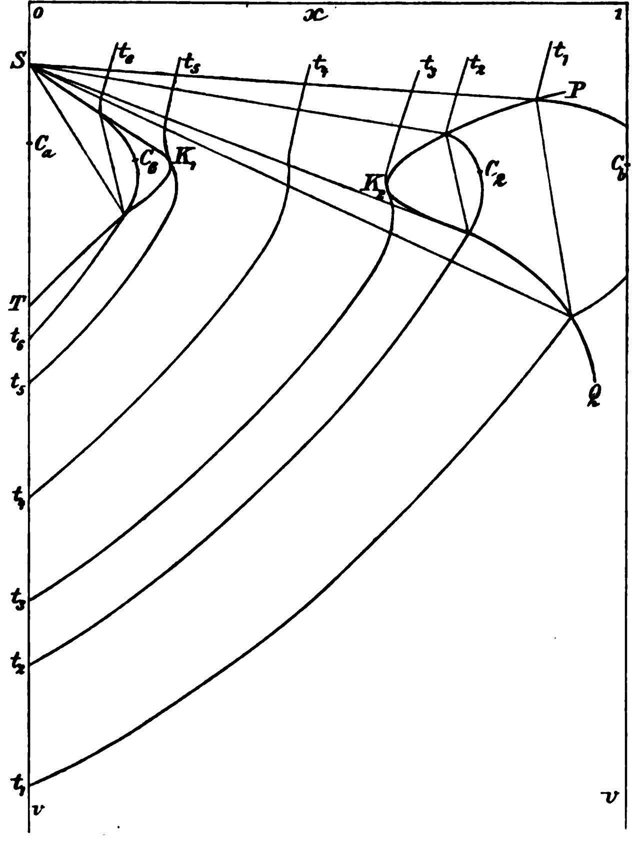


Figur 71.

stanz niedriger als der Schmelzpunkt der ersteren, so schließt sich die ( kurve in der gewöhnlichen Weise an der Seite der zweiten Achse, bevo Dreieck und die übrigen festen Gleichgewichte an der anderen Seite verschwu sind. Der Zustand wird dann, wie in der Figur 71 angegeben ist.[2] Auch kann das Dreieck noch in der normalen Weise verschwinden, nämlich falls selbe nur nicht vom kritischen Punkte der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve üb wird. Die zugehörige $pt$-Figur (69, I) zeigt, daß dann die Dreiphasenkurve die kritische Kurve einander nicht treffen, und die beiden Gruppen von Er nungen bleiben dann noch durchaus unabhängig voneinander bestehen. Druck geht jedoch, wie schon oben bemerkt, durch ein Maximum hindurch

[1] J. D. van der Waals, Kon. Ak. v. Wet. Amst. Okt. 1903; A. Smits, ibid. 1903, Dez. 1903. — [2] A. Smits, Kon. Ak. v. Wet. Amst. Dez. 1903.

'mstand läßt sich auch in der $vx$-Figur daran erkennen, daß das Dampf-
les Dreieckes ein Minimum aufweist.
un kommt aber auch ein anderer Fall vor: das Gebiet der Dreiphasen-
wichte kann dem hohen Drucke zufolge in der Mitte derart verschmälert
ß bei einer gewissen Temperatur die flüssigen und dampfförmigen Phasen
: gleich werden und einen kritischen Punkt bilden: der kritische Punkt
nzkurve hat dann das Dreieck überholt und dasselbe verschwindet bei
ser Punkt ist offenbar ein kritischer Trennungspunkt; es sind jetzt nur
chgewichte zwischen fester Substanz und Dampf einerseits und diejenigen



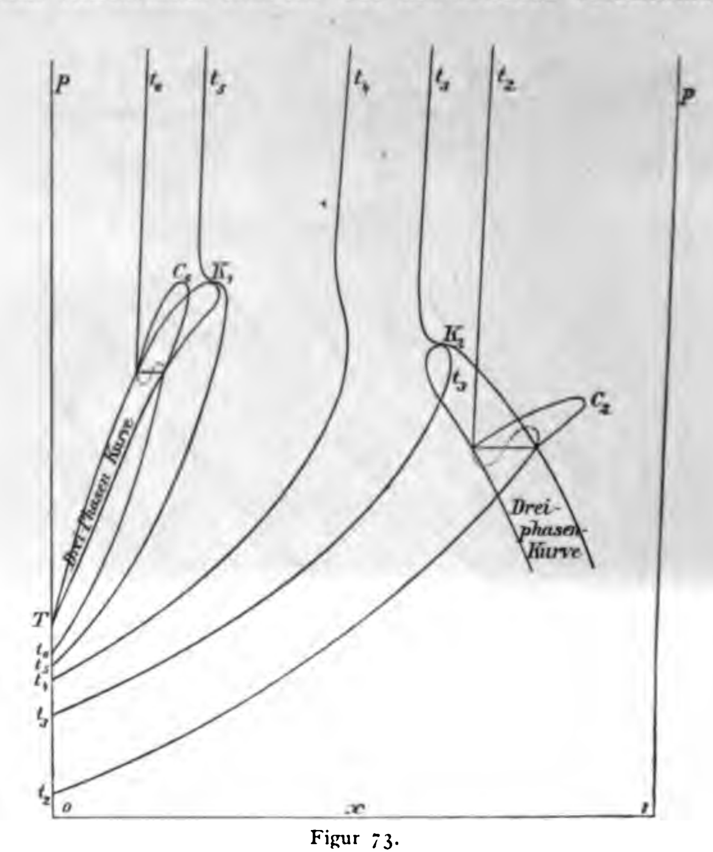

Figur 72.

ı fest und flüssig andererseits übriggeblieben, aber die beiden bilden jetzt
sammenhängende Gruppe (Kurve $t_4$, Figur 72), da ja der Unterschied
ı flüssig und dampfförmig verschwunden ist. Die Dampfflüssigkeitskurve
ı immer da, aber ganz von den festen Gleichgewichten überdeckt:[1] in
genblicke des Verschwindens des kritischen Punktes innerhalb der Grenz-
ır die festen Gleichgewichte bei $K_2$ gelten natürlich die nämlichen geo-
.en Bedingungen, welche früher von einem allgemeinen Gesichtspunkte
ische Trennungspunkte hergeleitet wurden (p. 169), d. h. beispielsweise,
Druckkurve in der $px$-Figur in diesem Momente einen Wendepunkt mit

[1] In der Figur sind diese metastabilen Zustände der Einfachheit halber nicht gezeichnet

einer der $x$-Achse parallelen Tangente aufweisen muß (Figur 73), aber auf eine nähere Besprechung dieser Eigenschaften müssen wir verzichten.

Bei noch höherer Temperatur muß aber notwendig das Dreieck wieder zum Vorschein kommen: es liegt nämlich der Schmelzpunkt der ersten Substanz niedriger als ihr kritischer Punkt, und daraus geht unmittelbar hervor, daß die Kurve $t$ die Dampfflüssigkeitsgrenzkurve mit dem kritischen Punkte $C$ überholen muß: in dem Momente kommt der kritische Punkt in der nämlichen Weise, wie er zuvor verschwand, bei $K_1$ wieder aus der festen Grenzkurve hervor, und es kann jetzt das Dreieck wieder in normaler Weise an der $v$-Achse zum Verschwinden kommen. Mit dem Dreiecke verschwindet auch die




Figur 73.

Grenzkurve (fest-dampfförmig) vollständig, aber diejenige für die Gleichgewichte zwischen fest und flüssig bleibt teilweise fortbestehen, namentlich in dem von uns angenommenen Falle, wo der feste Stoff ein kleineres Volum hat als die Flüssigkeit und dementsprechend der Flüssigkeitsast der letzteren Kurve sich nach der $x$-Achse hin von der $v$-Achse entfernt.

Was die $pt$-Figur 69 in diesem Falle anbelangt, so treffen die kritische Kurve und die Dreiphasenkurve einander in der angegebenen Weise: letztere besteht aus zwei getrenntenen Stücken (Kurve II) und das zwischen denselben liegende Stück der kritischen Kurve ist metastabil.[1]

Vergleichen wir diesen Fall mit demjenigen, wo die dritte Pha[...] Flüssigkeit ist, so fällt der große Unterschied derselben unmitte[...]

[1] Die Stücke der Dreiphasenkurve dürfen nicht, wie in der vo[...] Figur, durch ein metastabiles Stück zu einer zusammenhängenden Kur[...]

hatte die Dreiphasenkurve nur einen Ast und verschwand die kritische Kurve jenseits des Schnittpunktes alsbald in den labilen Teil der Figur (z. B. Figuren 59a, 67); hier dagegen bleibt die kritische Kurve stabil, wiewohl metastabil mit Hinsicht auf die festen Gleichgewichte, und kommt später beim Schnittpunkte mit dem zweiten Aste wieder zum Vorschein. Das Verhalten der Gemische kann sich hier weiter komplizieren, indem eine zweite flüssige Schicht gebildet wird.

Mit dem obigen dürfte wenigstens alles Wesentliche, was sich auf kritische Erscheinungen von Lösungen bezieht, genügend erledigt sein.[1]

---

# VIII. Sieden und Destillieren von Gemischen.

## Allgemeine Bemerkungen.

Auf den Siedeprozeß bei Gemischen sind wir in früheren Abschnitten schon mehr als einmal zu sprechen gekommen: in diesem Abschnitte sollen die bei demselben vorkommenden Erscheinungen in Zusammenhang besprochen werden.

Auf den fundamentalen Unterschied zwischen Verdampfen und Sieden braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden: eine Flüssigkeit verdampft, so lange der Raum oberhalb derselben noch nicht gesättigt ist, und die Schnelligkeit der Verdampfung hängt von dem Dampfdruck der Flüssigkeit, also auch von der Temperatur, von dem Sättigungsgrade des Raumes, von der Menge und eventuell von der Bewegung des sich über der Flüssigkeit befindenden Gases ab. Die Verdampfung geht also immer fort, wie hoch der Druck über der Flüssigkeit auch sein mag, so lange nur der Raum ungesättigt ist, oder anders ausgedrückt, so lange das Dampfgasgemisch über der Flüssigkeit sich mit der Flüssigkeit noch nicht in Gleichgewicht befindet.

Ganz anders sind die Verhältnisse beim Sieden: hier wird die Flüssigkeit erhitzt oder der Druck über der Flüssigkeit erniedrigt, bis ihr Dampfdruck, d. h. der Druck, bei welchem sie mit ihrem Dampfe im Gleichgewicht ist, dem äußeren Druck gleich geworden ist, ganz unabhängig davon, ob letzterer Druck durch Gas oder Dampf oder durch ein Gemisch von beiden hervorgebracht wird. Sobald diese Gleichheit erreicht oder genauer gesprochen eben überschritten ist, fängt eine Bildung von Dampfblasen an und die Temperatur in diesem Augenblicke ist der Siedepunkt unter dem gegebenen Druck. Wir verzichten auf eine Besprechung der experimentellen Methoden, um den sogenannten Siedeverzug zu beseitigen, und der Frage nach der genauen Bestimmung des Siedepunktes: diese Fragen wurden teilweise schon im ersten Abschnitte bei der Betrachtung der experimentellen Methoden erledigt oder gehören nicht speziell dem Problem bei Gemischen an.

Für eine einheitliche Substanz ist bei unverändertem äußeren Drucke die Siedetemperatur, und bei konstanter Temperatur der Siededruck auch konstant und von der Menge der Flüssigkeit und der Menge des abdestillierten Dampfes völlig unabhängig, eine unmittelbare Folge der Tatsache, daß der Dampfdruck eine von den Mengen der Phasen unabhängige Größe ist. Bei Gemischen ist

[1] [illegible] CENTNERSZWER, Z. Physik. Chem. **46**. p. 427. 1903. — [illegible] Gleichgewichte II. Braunschweig. 1904. — H. W. B. [illegible]ik. Chem. **53**. p. 449. 1905. — E. H. BÜCHNER, [illegible]TEN, Z. Physik. Chem. **54**. p. 124. 1905.

das gewöhnlich nicht der Fall: bei bestimmter Temperatur ändert sich der Dampfdruck mit dem Gehalte der Flüssigkeit und deshalb auch der Siedepunkt unter bestimmtem Drucke; da der Dampf im allgemeinen nicht die nämliche Zusammensetzung hat wie die koexistierende Flüssigkeit, so ändert sich der Gehalt desselben während der Destillation: es hängt deshalb der Siedepunkt unter konstantem Drucke von der verdampften Menge ab und ändert sich bei einer Destillation allmählich, und bei einer isothermen Destillation muß hier der Druck fortwährend geändert werden, um das Sieden im Gang zu halten. Daß die Änderung des Siedepunktes unter konstantem Drucke nur eine regelmäßige Steigung der Temperatur, nicht etwa eine Verminderung derselben sein kann und daß umgekehrt der Druck bei konstanter Temperatur während der Destillation nur abnehmen kann, folgt schon aus allgemeinen thermodynamischen Prinzipien und kann auch aus der Betrachtung der $tx$- und $px$-Grenzkurven leicht bestätigt werden (Figuren 27 und 40).

## Destillation bei konstantem Drucke.

Wir wollen uns in der Folge hauptsächlich mit der Destillation bei konstantem Drucke beschäftigen, weil sie es ist, welche für die Spaltung von Gemischen in ihre Komponenten und die Fraktionierung in Verwendung kommt. Die isotherme Destillation wird praktisch nur für den Zweck einer Bestimmung des Dampfgehaltes angewandt: der Dampf wird dann, wo möglich, ohne jede Rückkondensation aus dem Siedegefäße herausbefördert. Auf die Gesetze der isothermen Destillation wollen wir also nur von Zeit zu Zeit, wo dieses erwünscht erscheinen wird, hinweisen.

## Verlauf einer Destillation.

Fassen wir also jetzt die $tx$-Figur (40, 75) mit der $p =$ konstant Grenzkurve ins Auge. Der untere Ast dieser Grenzkurve gehört, wie früher gezeigt wurde (p. 92), dem flüssigen Gemische an und ist also die Siedepunktskurve, der obere gilt für den Dampf: die beiden Äste können einander nicht schneiden: haben sie irgendwo einen gemeinsamen Punkt, wie bei einem Maximum- oder Minimum-Dampfdrucke, so berühren sie einander in diesem Punkte und es bleibt also immer der Dampfast der höhere; umgekehrt kann im stabilen Gebiete keine der beiden Kurven ein Maximum oder Minimum aufweisen, ohne daß zugleich die andere einen solchen Punkt besitzt. Wir betrachten nun zunächst eine Kombination ohne Maximum oder Minimum; wird nun ein gegebenes Gemisch $x$ erwärmt, so fängt es bei $p_1$, wo die Siedepunktskurve erreicht ist, zu sieden an: der sich bildende Dampf wird durch $p_2$ dargestellt, und dieser wird nach unserer jetzigen Annahme teilweise abgeführt: dadurch muß sich aber notwendig die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach der anderen Seite hin, d. h. nach der Seite, wohin die Kurve steigt, verändern: es steigt also der Siedepunkt. Dies bleibt sogar bis zum kritischen Punkte giltig, falls sich bei dem angenommenen Drucke ein solcher Punkt auf der Grenzkurve vorfindet, aber auf diesen Fall ohne praktische Wichtigkeit wollen wir nicht eingehen.

Die eintretende allmähliche Änderung im Gehalte der Flüssigkeit im Kochgefäße hat eine korrespondierende Änderung des sich aus derselben entwickelnden Dampfes zur Folge, da letzterer in jedem Momente durch einen Punkt auf gleicher Höhe wie die Flüssigkeit dargestellt wird. Es ändern sich also sowohl die Flüssigkeit wie der Dampf regelmäßig in demselben Sinn und, da dieser Prozeß bei der Destillation ohne Unterbrechung fortgehen muß, so nähern sich die Gehalte beider Phasen ohne Begrenzung der ersten Substanz $A (x = 0)$, oder im allgemeinen der Substanz mit dem höheren Siedepunkte. Man kann sich, wie auf

p. 52, auch eine andere Art von Verdampfung denken, wobei der Dampf nicht abgeführt, sondern immer mit den sich fortwährend entwickelnden Dampfmengen homogen vermischt wird und mit der Flüssigkeit in Gleichgewicht bleibt: es hat dann, wie sich dort schon zeigte, im letzten Augenblicke des Verdampfungsprozesses der Dampf als ganzes die nämliche Zusammensetzung wie das ursprüngliche Flüssigkeitsgemisch (Figur 40, $q_2$). Bei dem jetzt betrachteten Vorgang ist das aber augenscheinlich nicht der Fall: durch die Abführung des Dampfes ändert sich der mittlere Gehalt des im Gefäß zurückbleibenden siedenden Gemisches und in diesem Falle ist die Grenze, der sich das Gemisch nähert, die eine Komponente $A$ im reinen Zustande. Ob diese Grenze wirklich erreicht wird, hängt von verschiedenen Umständen ab: wird der sich bildende Dampf fortwährend *ganz abgeführt*, ohne daß ein Teil desselben kondensiert wird und in das Gefäß zurückfließt, so darf man jedenfalls nicht erwarten, daß die Grenze erreicht werden wird, ehe die letzte Spur von Flüssigkeit verdampft, und es wäre auch sehr wohl möglich, daß der letzte Tropfen des Gemisches, ehe der Prozeß ganz vollendet wäre, in solcher Weise erhitzt würde, daß derselbe als ein Ganzes in Dampf übergeführt und demzufolge die fragliche Grenze nicht wirklich erreicht würde. Jedenfalls kann eine Destillation nur selten bis zur Trockenheit fortgesetzt werden und die Frage, wie der Zustand im letzten Momente eigentlich sein muß, ist denn auch nicht von praktischer Bedeutung. Überdies findet in der Praxis immer *Rückkondensation* statt und der Destillationsvorgang gestaltet sich dadurch quantitativ wesentlich anders: sogar wenn eine Vorrichtung in Verwendung kommt, welche für den Zweck der Bestimmung des Dampfgehaltes (p. 11) speziell darauf eingerichtet ist, den Dampf ohne Rückkondensation zu destillieren, so würde die letztere Bedingung doch nur im Anfange der Destillation, d. h. so lange nur eine mäßige Menge überdestilliert ist, erfüllt sein; später, falls man mit der Destillation fortfahren wollte, würde Rückkondensation allmählich immer schwerer zu vermeiden sein, je kleiner die Menge der Flüssigkeit im Verhältnisse zum Volum des Gefäßes würde.

## Einfluß der Rückkondensation.

Die Rückkondensation hat nun eine viel schnellere Annäherung an den fraglichen Zustand, wo nur die eine Komponente im Gefäße übrig geblieben ist, zur Folge: bei der Kondensation setzt sich nämlich aus dem Dampfe immer eine Flüssigkeit ab, welche in der Figur 40 auf der gleichen Höhe, wie er selbst, über der $x$-Achse liegt, d. h. welche eine größere Menge des höher siedenden Stoffes enthält als er selbst, und der noch nicht kondensierte Dampf wird dadurch reicher an der Substanz mit dem niedrigsten Siedepunkte. Der Dampf auf dem Wege nach der Stelle, wo er abgeführt wird, unterliegt einer Reihe von solchen Änderungen und kann sich zuletzt erheblich von dem zuerst gebildeten Dampf ($p_2$ in der Figur 40) unterscheiden; sein Gehalt liegt immer zwischen $p_2$ und $B$: bei geeigneten Gemischen und bei sehr vollkommener Scheidung in dem Destillationsrohr zwischen der Flüssigkeit und der Abführungsstelle kann der abgeführte Dampf wenigstens im Anfang sogar aus der zweiten Substanz $B$ in merklich reinem Zustande bestehen; jedenfalls muß durch die Elimination des an der Substanz $B$ relativ reicheren Dampfes das zurückbleibende Gemisch auch schneller in dem Sinne der Substanz $A$ fortschreiten, und es ist unter günstigen Umständen sehr wohl möglich, daß die Flüssigkeit schon lange vor dem Ablauf der Destillation aus der höher siedenden Substanz $A$ in merklich reinem Zustande besteht. Es ist dazu offenbar nicht nötig, daß der abgehende Dampf nur aus $B$ besteht: hieraus ersieht man schon jetzt, daß es *leichter sein muß, aus einem Gemische durch Destillation den höher siedenden Bestandteil als die flüchtigere Komponente auszuscheiden.*

Das obige kann als eine erste Skizze des Scheidungsvorganges in einem Destillationsrohre angesehen werden. Die Zusammensetzung der sich auf verschiedenen Höhen und speziell an der Abführungsstelle des Dampfes vorfindenden Gemische kann mit Hilfe eines dort angebrachten Thermometers einigermaßen beurteilt werden. Das Thermometer gibt nämlich den Kondensationspunkt des sich auf ihm kondensierenden Dampfes, oder, was auf dasselbe hinauskommt, den Siedepunkt der auf demselben kondensierten Flüssigkeit an. Es wäre für die Kenntnis der quantitativen Verhältnisse im Destillationsrohre bei der Destillation eines Gemisches eine wiewohl mühsame, doch sehr interessante Untersuchung, während der Destillation die Temperaturen auf verschiedenen Höhen des Rohres zu bestimmen: eine solche Bestimmung ist bisher, soviel dem Verfasser bekannt ist, noch niemals unternommen worden.

## Gemische mit Maximum-Siedepunkt.

Betrachten wir nun den Destillationsvorgang bei Gemischen mit einem Maximum oder Minimum in ihren Siedepunkten. Nach der Bedeutung des Siedepunktes muß ein maximaler Siedepunkt einem Minimum im Dampfdruck entsprechen und umgekehrt. Die Figur 42 stellt den Fall eines Substanzenpaares mit einem Maximum in den Siedepunkten vor; in diesem Punkte haben die beiden Phasen die gleiche Zusammensetzung und berühren sich die beiden Zweige der Temperaturkurve. Es zeigt sich nun nach unseren obigen Ausführungen, daß bei der Destillation eines Gemisches vom Gehalte $x$ die Flüssigkeit und der aus derselben in jedem Augenblicke sich entwickelnde Dampf sich allmählich in ihrem Gehalte dem Maximumgemische nähern müssen und daß dieses Gemisch nimmer überschritten werden kann. Die Zusammensetzung des abgeführten Dampfes hängt, gerade wie oben, von der Intensität der Scheidung im Destillationsrohre ab und kann in einem extremen Falle der einen Komponente gleich werden: es hängt einzig von dem Gehalte des ursprünglichen Gemisches im Verhältnis zu Gehalte des Maximumgemisches ab, welche der beiden Komponenten durch die Destillation im Dampfe verstärkt werden wird: liegt der Gehalt zwischen der Substanz $A$ und dem Maximumgemische, so wird sich offenbar auch diese Substanz $A$ während des Scheidungsvorganges im Destillationsrohre in dem Dampfe konzentrieren, fällt umgekehrt der ursprüngliche Gehalt zwischen Max. und $B$, so verstärkt sich die zweite Substanz im Dampfe, ganz unabhängig davon, welche der beiden Stoffe den höheren Siedepunkt besitzt. In beiden Fällen nähert sich die Flüssigkeit in ihrem Gehalte dem Maximumgemische.

Hat das ursprüngliche Gemisch gerade die Zusammensetzung des Gemisches mit maximalem Siedepunkt, so hat der Dampf die gleiche Zusammensetzung, und es findet dann gar keine Scheidung statt; das Gemisch destilliert ohne jede Änderung des Gehaltes über und es verhält sich genau wie eine einheitliche Substanz. Eine ebenso zusammengesetzte Dampfmenge kann sich nicht abkühlen, ohne sich sofort als Ganzes zu kondensieren, und die Temperatur des noch unkondensierten Dampfes bleibt bis an den höchsten Punkt unverändert, gleich dem Siedepunkte der Flüssigkeit. Aus einem Gemische von Substanzen mit einem Maximumsiedepunkte könnte also höchstens die eine Substanz und das Maximumgemisch durch Destillation abgeschieden werden, niemals die reinen beiden Komponenten; für die Abscheidung des Maximumgemisches gelten offenbar die nämlichen Bedingungen wie für die Abscheidung der Komponente mit dem höchsten Siedepunkte aus einem gewöhnlichen Gemische ohne Maximum.

## Gemische mit Minimum-Siedepunkt.

Wenden wir jetzt analoge Betrachtungen auf Gemische mit einem Minimum hren Siedepunkten, d. h. einem Maximum in ihren Dampfdrucken, an (Figur 41). alt des flüssigen Gemisches zwischen Min. und der Substanz $A$, so

nähert sich der Dampf bei der teilweisen Kondensation im Destillationsrohre bezüglich seiner Zusammensetzung dem Minimumgemische, während der Gehalt der zurückbleibenden Flüssigkeit der Substanz *A* allmählich näher kommt; im extremen Falle könnte, wenigstens im Anfang, das Minimumgemisch selbst überdestillieren und nach einiger Zeit die erste Substanz rein im Gefäß zurückbleiben. Ähnliches gilt an der anderen Seite des Minimums; die Flüssigkeit kommt dann in ihrer Zusammensetzung der zweiten Substanz *B* allmählich näher. Wollte man also aus einem solchen Gemische eine der beiden Komponenten rein abscheiden, so sollte man nicht versuchen, dieselbe als Destillat, sondern als Rückstand im Siedegefäß zu erhalten, indem man die niedriger siedenden Gemische herausdestilliert; es muß dann aber das ursprüngliche Gemisch, von welchem man ausgeht, an der richtigen Seite des Minimums liegen; hätte man es mit dem Minimumgemische selbst zu tun, so könnte wieder von einer Spaltung der Komponenten gar nicht die Rede sein, aber die kleinste Abweichung von dem Minimumgehalte würde, wenigstens theoretisch, die Abscheidung der einen Komponente möglich machen.

Bei der genauen Bestimmung eines Maximum- oder Minimumgemisches mittels Destillation kann man sich einer allmählichen Annäherungsmethode bedienen; man bestimmt die fragliche Zusammensetzung zunächst mittels einer ersten Destillation annäherungsweise und wiederholt dann die Destillation mit einem Gemische der erhaltenen Zusammensetzung usw., bis ein Gemisch von konstantem Siedepunkte oder mit konstantem Destillate erhalten worden ist. Auf diese Weise wurden beispielsweise die klassischen Untersuchungen von ROSCOE[1] über Gemische von Wasser mit den starken Mineralsäuren angestellt; dieselben bewiesen endgültig, daß dergleichen Maximum- oder Minimumgemischen keine einfache molekulare Zusammensetzung zukommt, und daß die fraglichen Gehalte sich mit dem Drucke oder der Temperatur ändern.[2] Die sogenannte „Hydrattheorie der Lösungen“ kann also in der Existenz solcher Gemische keine Stütze finden.

Die nämliche Methode wurde von KUENEN und ROBSON[3] bei ihren früher (p. 115) besprochenen Untersuchungen über das Maximumgemisch von Äthan und Kohlensäure bei niedriger Temperatur, $-50^{0}$ C., angewandt.

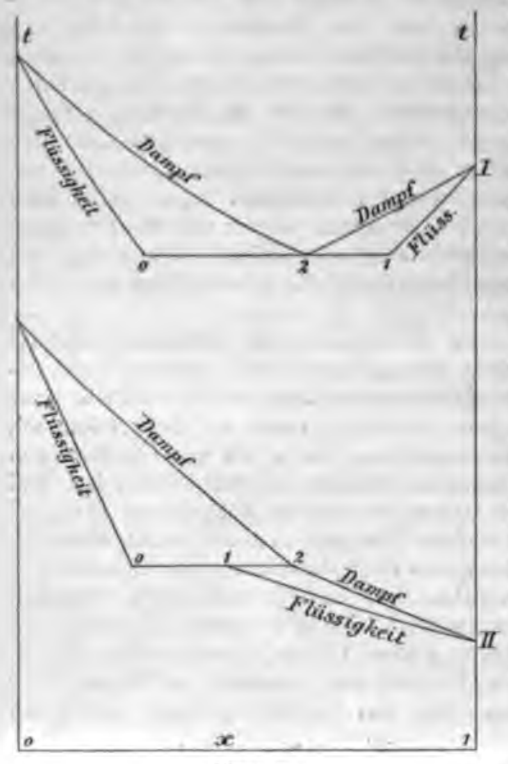
## Destillation von nur teilweise mischbaren Stoffen.

Bei diesen Gemischen sind sowohl der Druck wie die Gehalte der drei Phasen nur von der Temperatur, nicht von den Mengen der Phasen abhängig; daraus geht hervor, daß unter konstantem Drucke der Siedepunkt und die Zusammensetzung des Dampfes nicht von den relativen Mengen der Flüssigkeiten abhängen können, so lange noch keine der beiden flüssigen Schichten verschwunden ist. Es bleibt also der Zustand im Siedeapparate fortwährend derselbe. Im Destillationsrohre wird wieder teilweise Kondensation stattfinden: liegt der Dampfgehalt zwischen denjenigen der Flüssigkeiten, so hat der Siedepunkt der zwei Flüssigkeiten auf der $tx$-Kurve einen kleinsten Wert (Figur 74, I) und es kann sich eine Dampfmenge nicht abkühlen, ohne unmittelbar vollständig in die zwei Flüssigkeiten gespalten zu werden; die Zusammensetzung sowie die Temperatur des nicht kondensierten Dampfes bleibt alsdann unverändert; von einer Konzentrationsänderung und einer allmählichen Spaltung in die Komponenten kann also nicht die Rede sein. Dies folgt auch aus der Überlegung, daß der Siedepunkt in diesem Falle niedriger ist als diejenigen der benachbarten Gemische. Die Bestimmung des Dampfgehaltes gestaltet sich also bei diesen Gemischen äußerst

[1] H. E. ROSCOE and W. DITTMAR, LIEB. Ann. **112.** p. 327. 1859; H. E. ROSCOE, LIEB. Ann. **116.** p. 203. 1860; **121.** p. 353. 1862; **125.** p. 319. 1863. — [2] Vergl. T. E. THORPE, J. Chem. Soc. **71.** p. 920. 1897, für genaue Bestimmungen bei Wasser und Isopropylalkohol. — [3] J. P. KUENEN and W. G. ROBSON, Phil. Mag. (6) **4.** p. 124. 1902.

einfach, wie z. B. die Untersuchungen von PIERRE et PUCHOT [1] und von NAUMANN [2] dartun.

Liegt aber der Gehalt der Dampfphase außerhalb der Flüssigkeitsgehalte, so werden sich bei der Kondensation homogene Flüssigkeiten absetzen, und es wird daher der Gehalt des Dampfes bei seiner Bewegung durch das Destillationsrohr allmählich der flüchtigen Komponente näher kommen, wie eine Betrachtung der *tx*-Figur 74, Kurve II, leicht einzusehen gestattet. Bei der Bestimmung des Dampfgehaltes mittels der Destillationsmethode soll also in diesem Falle die Rückkondensation unmöglich gemacht werden, gerade wie bei homogenen Gemischen. Der Unterschied zwischen diesen und homogenen Gemischen besteht darin, daß bei letzteren der Zustand nicht wie bei den anderen im Siedeapparate stationär ist und deshalb, sogar bei konstantem Betrieb der Destillation, kein konstantes Destillat erhalten werden kann. Der zweite Fall scheint verhältnismäßig selten vorzukommen (Tabelle, p. 182).



Figur 74.

## Bedingungen für Scheidung durch Destillation.

Es hängt nun offenbar von zwei Umständen ab, ob die oben angegebene theoretisch mögliche Spaltung eines Gemisches in die beiden Komponenten oder gegebenen Falles in die eine Komponente und ein Maximum- oder Minimumgemisch genügend intensiv ist, um dieselbe praktisch für die Gewinnung von brauchbaren Mengen beider Flüssigkeiten oder wenigstens einer derselben zu verwerten, nämlich erstens von der Gestalt der *tx*-Grenzkurve für das zu spaltende Gemisch, und zweitens von der Einrichtung des Destillationsrohres.

Was den ersten Umstand anbetrifft, so wird die Schnelligkeit, womit der Dampf auf dem Wege durch das Destillationsrohr und der flüssige Rückstand während des Destillationsvorganges ihre Zusammensetzungen ändern — und darauf kommt es augenscheinlich bei dem Prozesse allein an, — davon abhängen, ob die koexistierenden Phasen erheblich voneinander abweichen oder nicht: es wird nämlich im ersteren Falle bei den stattfindenden Verdampfungen und Kondensationen der theoretische Grenzzustand für den Dampf und die Flüssigkeit schnell erreicht werden, im zweiten Falle langsam, und bisweilen zu langsam, um die Scheidungsmethode praktisch brauchbar zu machen. Es müssen also die beiden Äste in horizontaler Richtung weit auseinander liegen. Eine zweite Bedingung, welche von der ersteren mehr oder weniger unabhängig ist und auf die Schnellig-

[1] J. PIERRE et E. PUCHOT, Ann. Chim. Phys. (4) **26**. p. 145. 1872. — [2] A. NAUMANN, Berl. Ber. **10**. p. 1421, 1819, 2014, 2099. 1877. Vergl. auch C. V. RECHENBERG u. W. WEISSWANGE, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.). Nr. 72. p. 478. 1905.

keit der fraglichen Scheidung günstig wirken muß, ist ein steiler Verlauf der Grenzkurve, d. h. eine schnelle Änderung des Siedepunktes oder Kondensationspunktes mit dem Gehalte des Gemisches: die Temperatur nimmt nämlich längs des Destillationsrohres regelmäßig ab, und es besteht, wie wir schon oben sahen, ein gewisser Zusammenhang zwischen der Temperatur auf bestimmter Höhe des Rohres und dem Gehalte des sich dort befindenden Gemisches; bei einer schnellen Änderung des Kondensationspunktes darf auch ein großer Temperaturgradient und dann auch eine relativ starke Tendenz zur Kondensation und Scheidung erwartet werden. Die beiden Bedingungen — steile Kurve und große Entfernung der beiden Zweige — finden sich öfters zusammen erfüllt bei Gemischen von Substanzen, welche erheblich in ihren Siedepunkten verschieden sind, und die Erfahrung lehrt, daß solche Gemische sich in der Tat verhältnismäßig leicht scheiden lassen. Sehr schwer muß sich dagegen die Trennung gestalten bei Gemischen von zwei Stoffen mit wenig verschiedenen Siedepunkten und bei solchen Gemischen, welche ein Maximum oder Minimum besitzen, in der Nähe dieses Punktes; dort sind nämlich die beiden Bedingungen nicht erfüllt; die Grenzkurve ist fast der $x$-Achse parallel, und die beiden Äste der Kurve fallen nahe zusammen; letzteres ist speziell der Fall, wo das Maximum oder Minimum der einen Komponente sehr nahe liegt, wie es beispielsweise mit dem Minimum in den Siedepunkten von Gemischen aus Wasser und Äthylalkohol der Fall ist; das Minimumgemisch enthält hier nach den Bestimmungen von Noyes und Warfel[1] etwa 95,6 $^0/_0$ Alkohol und siedet bei 78,15$^0$ (Alkohol 78,3$^0$); das erklärt, warum es fast unmöglich ist, den Alkohol in reinem Zustande aus den Gemischen durch alleinige Destillation abzuscheiden: jedenfalls sollte man von einem Gemische ausgehen, welches schon mehr Alkohol enthält als das Minimumgemisch (p. 193) sonst könnte man sogar theoretisch nur Wasser und Minimumgemisch, niemals aber reinen Alkohol erhalten.

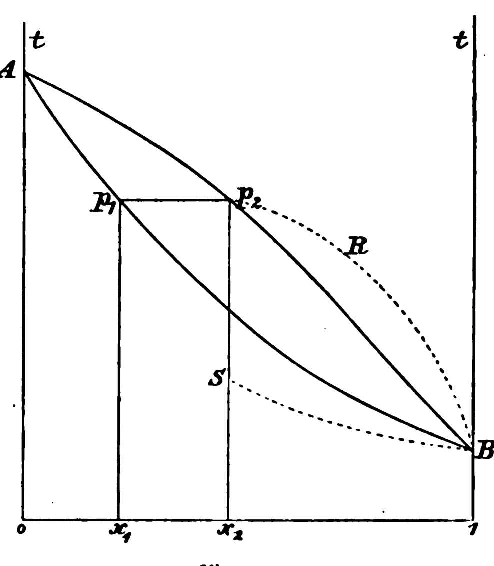
## Weitere theoretische Betrachtung.

Betrachten wir nun die Mittel, welche angewandt werden können, um die Kondensation und Scheidung im Kondensationsrohre zu befördern; wir wollen dazu die Verteilung der Phasen in dem Rohre im allgemeinen ins Auge fassen und dabei einige einfache Gesetze herleiten, welche in die praktischen Methoden eine bessere Einsicht zu gewähren imstande sein werden.

Betrachten wir zunächst den Fall, wo die Erhitzung des Gemisches so reguliert wird, daß sich die kondensierende Säule im Destillationsrohre bis an die Abführungsstelle des Dampfes reicht, aber kein Dampf überdestilliert und also alles nach dem Gefäß zurückfließt: der Zustand im Gefäß und im Rohre wird dann nach einiger Zeit vollkommen stationär werden, sowohl was die Temperaturen der Flüssigkeit und des Rohres in den verschiedenen Höhen, wie die Gehalte der sich an jeder Stelle vorfindenden Gemische anbetrifft. Der Vorgang im Rohre ist ein komplizierter: auf jeder Höhe hat man zwischen dem aufsteigenden Dampf und dem nach unten fließenden Flüssigkeitsstrome zu unterscheiden; in einem einfachen Rohre beschränkt sich ersterer auf die Mitte des Rohres, während die Flüssigkeit an der Wand herabfließt, aber bei komplizierteren Vorrichtungen können die beiden Ströme einander auf bestimmten Höhen des Rohres durchdringen. Fast immer wird das Rohr von außen durch die umgebende Luft oder durch ein flüssiges Bad gekühlt, und ist die Temperatur in der Achse des Rohres, wo der Dampf sich hauptsächlich vorfindet, am höchsten. Die Bewegung des Dampfes ist nun aber nur teilweise in der Richtung der Rohrachse: dem Unterschiede der Temperatur zwischen Dampf und Flüssigkeit

[1] W. A. Noyes & R. R. Warfel, J. Amer. Chem. Soc. 23. p. 463. 1901.

die eine Komponente in reinem Zustande, sonst ist sie das Minimumgemisch; auf letzteren Fall brauchen wir weiterhin nicht immer ausdrücklich hinzuweisen). Der Kondensationsvorgang im Rohre kann nämlich die beiden Phasen nur in dem Sinne einer nach oben fortwährend steigenden Flüchtigkeit oder eines abnehmenden Siedepunktes modifizieren, und der Prozeß kann wohl nicht eher aufhören, bis er ganz abgelaufen ist, d. h. bis der Stoff mit dem niedrigsten Siedepunkte gebildet ist. Um diese Behauptung zu stützen, können wir erstens darauf hinweisen, daß bekanntlich unter günstigen Bedingungen die eine Komponente rein abdestilliert werden kann, was offenbar nur möglich ist, falls auch in dem hier betrachteten Falle, wo noch keine Destillation zugelassen wird, diese Komponente in erheblicher Menge am oberen Ende der Säule anwesend ist. Unter weniger günstigen Bedingungen ist eine solche Gewinnung der reinen Komponente nicht möglich: das beweist, daß dann dieselbe nur spurenweise am höchsten Punkte gebildet werden kann, nicht daß sie gar nicht gebildet wird. Sogar wenn das Dampfgemisch nur an der Außenseite des Stromes, wo es mit der Flüssigkeit in Berührung ist, größtenteils infolgedessen ohne erhebliche Konzentrationsänderung verflüssigt wird, so läßt sich der Vorgang doch nicht leicht ohne jede Änderung der Zusammensetzung denken, und nimmt man einmal eine solche an, so läßt sich nicht einsehen, wie dieselbe irgendwo vor der Vollendung abbrechen könnte; in einem ungünstigen Falle könnten aber die letzten Stadien des Prozesses in einer äußerst kurzen Strecke im Rohre durchlaufen werden. Praktisch besteht zwischen unserer Auffassung und der anderen, nach welcher nahe dem oberen Ende das Dampfgemisch als ein Ganzes ohne jede Spaltung kondensiert werden könnte, kein Unterschied, da die Substanz nur dann durch Destillation entfernt und aufgefangen werden kann, falls sie in größerer Menge gebildet wird.



Figur 75.

Es finden sich also nach unserer Auffassung alle Gemische zwischen $x_2$ und der Komponente $x = 1$ sowohl als Dampf wie als Flüssigkeit in der kondensierenden Säule vor, und es besteht also eine gewisse nicht zu verkennende Analogie zwischen den allmählichen Änderungen des Flüssigkeitsgehaltes im Siedegefäße und den Änderungen des Dampfes auf seinem Wege durch das Rohr. Worin kann nun bei einem bestimmten Gemische der Unterschied zwischen dem Vorgange in zwei Röhren verschiedener Länge und Einrichtung oder bei verschiedener Dampfzufuhr unter übrigens gleichen Bedingungen bestehen? Immer hat man die nämlichen Zustände im Rohre, die reine Substanz am oberen Ende und das mit der Flüssigkeit koexistierende Dampfgemisch am unteren Ende; der einzig mögliche Unterschied ist also in der Verteilung der Phasen, d. h. in der Änderung der mittleren Zusammensetzung das Rohr entlang zu suchen. Es kann sich der Gehalt langsam oder schnell und auch z. B. von unten anfangend im Rohre relativ schnell, weiter oben relativ langsam mit der Höhe ändern. Für den Zweck einer Scheidung der Komponenten kommt es nun darauf an, daß das mittlere Gemisch am oberen Ende der Säule, welches bei der Destillation offenbar

übergehen wird, der einen reinen Komponente so nahe wie möglich kommt, und die Bedingung dafür ist nach dem obigen, daß die Konzentration sich dort so langsam wie möglich mit der Höhe ändere, da ja die letzte Phase aus jener Substanz besteht. Umgekehrt sollen also die Phasen beim unteren Rohrende so stark als möglich zusammengedrängt werden. Es zeigt sich nun leicht, daß dieses Ziel von selbst erreicht werden muß, indem man den aufsteigenden Dampfstrom und den abfließenden Flüssigkeitsstrom so innig wie möglich miteinander in Berührung bringt.

Denken wir uns als extremen Fall ein gerades Rohr von überall gleichem Durchmesser, so wird der Dampfstrom sich auf die Mitte des Rohres beschränken, während die Flüssigkeit an den Wänden herabfließt. In diesem Falle wird nur die äußerste Schicht des Dampfes mit der kühleren Flüssigkeit in Berührung sein und deshalb ohne große Änderung des Gehaltes zur Kondensation gebracht werden. Da nach unserer Auffassung doch zuletzt die flüchtigere Komponente wenigstens spurenweise abgeschieden wird, so muß die schnelle Änderung der Zusammensetzung mit der Höhe offenbar in unmittelbarer Nähe des höchsten Punktes verlaufen, und die Verhältnisse sind für eine Scheidung der Stoffe sehr ungünstig.

Zweitens nehmen wir eine solche Anordnung des Rohres an, daß die Ströme einander stellenweise innig durchdringen müssen; an einer solchen Stelle hat ein starker Austausch von Wärme und Substanz Platz mit Änderung der Konzentrationen, da ja die beiden Ströme im Mittel die nämliche Zusammensetzung haben und also nirgends in Gleichgewicht sind; je häufiger und inniger diese Berührungen sind und je länger die Phasen jedesmal miteinander in Berührung bleiben, um so schneller werden sich die Konzentrationen in den unteren Teilen des Rohres und demzufolge um so langsamer auf größeren Höhen nahe der Abführungsstelle ändern.

## Praktische Folgerungen.

Man muß also ein langsames Zurückfließen der Flüssigkeit und eine innige Mengung der beiden Ströme erstreben, und diese Bedingungen versucht man praktisch auf verschiedene Weisen zu erfüllen; erstens, indem ein nicht zu weites Rohr angewandt wird; in einem engen Rohre von konstantem Durchmesser wäre aber die Ansammlung größerer Flüssigkeitsmengen und dadurch eine unregelmäßige Destillation zu befürchten. Um dieses zu vermeiden, bringt man in einem weiteren Rohr eine Reihe von Verengungen auf gleichen Abständen an oder kleine Stückchen Drahtnetz oder umgebogene Röhrchen, welche die Ansammlung kleiner Flüssigkeitströpfchen, durch welche der Dampf hinstreichen muß, zur Folge haben.[1] Es kann nur nachteilig wirken, wenn man, wie bisweilen geschieht, die Flüssigkeit teilweise auf einem Umwege nach dem Siedegefäß zurückführt: die Flüssigkeit hat nämlich immer eine solche Zusammensetzung, daß durch ihre Einwirkung auf den heraufgehenden Dampf dessen Gehalt an der flüchtigeren Komponente nur verstärkt werden kann. Es muß auch ein großer Vorteil darin liegen, wenn die herabfließende Flüssigkeit nach der Achse des Rohres geführt wird: ihre mittlere Temperatur wird dadurch erhöht und ein stärkerer Austausch mit dem Dampfe ist daher zu erwarten.

Es hat etwas Befremdendes, daß die beiden Ströme, wie innig dieselben auch gemengt werden mögen, doch stets auf gleicher Höhe die gleiche Zusammensetzung haben müssen; doch bedenke man, daß in einem effektiven Destillationsrohre die Zusammensetzung sich schnell nach der Seite der einen Komponente bewegt und sich deshalb schnell einem Zustande nähert, wo die Phasen bei gleicher Zusammensetzung sich auch zugleich im Gleichgewicht befinden.

[1] In dem technischen Rektifizierapparate dienen dazu die Kolonnenböden, auf welchen sich die zurückfließende Flüssigkeit ansammelt.

## Kondensator von konstanter Temperatur.

Ein weiterer Kunstgriff, welcher mit Erfolg angewandt worden ist,[1] speziell bei Gemischen von niedrigem Siedepunkt, ist das Konstanterhalten der Temperatur einer längeren Strecke des oberen Teiles des Destillationsrohres mittels eines Kondensators von zweckmäßiger Temperatur. Um das Rohr nicht zu hoch zu machen, wendet man es dann gewöhnlich in Spiralform an. Die Temperatur dieses Kondensators sei ungefähr gleich dem Siedepunkte der reinen Substanz, damit die Kondensation derselben verhindert und dagegen die Kondensation der Gemische noch zugelassen werden möge. Durch diese Einrichtung werden offenbar die Phasen noch weiter auseinander geschoben und wird also die Trennung der Stoffe befördert. Die Zusammensetzung des Destillates ist die eines Dampfes, der bei der angewandten konstanten Temperatur eben gesättigt ist, d. h. aus einem bei dieser Temperatur siedenden Gemische entwickelt wird.

## Zustand des Destillationsrohres bei der Destillation.

Mit dem obigen sind die Bedingungen für eine möglichst vollständige Trennung der beiden Komponenten im Destillationsrohre erledigt: wird nun von der höchsten Stelle des Kondensationsrohres die Dampfphase wirklich abgeführt, so ändern sich die Verhältnisse im Rohre selbst natürlich auch; es ist nun der Zustand nicht länger stationär und es hört also das Gesetz, nach welchem die mittleren Gehalte der Dampf- und Flüssigkeitsgemische auf jeder Höhe einander gleich sind, zu gelten auf. Durch die Abführung des flüchtigen Gemisches am oberen Ende des Rohres, gegebenen Falles der einen reinen Komponente, ändert sich die Zusammensetzung der Flüssigkeiten nach der entgegengesetzten Seite und es ist infolgedessen jetzt auf jeder Höhe der Dampfstrom reicher an deren flüchtiger Komponente als der Flüssigkeitsstrom. Wie weit sich der Zustand dann von dem zuerst betrachteten entfernen wird, hängt davon ab, wie groß die abgeführte Menge ist im Verhältnis zu den Mengen, welche in dem Rohre angehäuft sind: ist die Destillation eine sehr langsame und die Menge der Substanz im Rohre nicht zu klein, so wird der Zustand bei der Destillation nur wenig von dem früheren abweichen, d. h. die Gehalte der beiden Ströme werden wenig voneinander verschieden sein; im umgekehrten Falle können dieselben sich erheblich unterscheiden und der Einfluß der Destillation auf die Gehalte ist auf verschiedenen Höhen verschieden. Als Grenzzustand, welcher nicht überschritten werden kann, ist jener zu betrachten, wo die beiden Ströme auf jeder Höhe die gleiche Temperatur haben und in Gleichgewicht miteinander verkehren: die Gehalte der Phasen liegen dann in der $tx$-Figur auf den beiden Grenzkurven. Dieser Zustand kann aber sogar in einem äußerst wirksamen Destillationsrohre nicht wirklich erreicht werden: es würde dann nämlich überall Gleichgewicht herrschen und der Austausch von Wärme und Substanz, welcher den fraglichen Zustand hervorrufen muß, könnte dann gar nicht stattfinden. Für eine nähere Kenntnis dieser Zustände ist man auf das Experiment angewiesen: eine ausführliche Untersuchung der Temperaturen und Gehalte mittels des Thermometers und in anderer Weise in Destillationsröhren von verschiedener Konstruktion unter bestimmten Bedingungen scheint dem Verfasser sehr erwünscht.[2]

---

[1] F. D. BROWN, J. Chem. Soc. **37**. p. 49. 1880; **39**. p. 517. 1881; S. YOUNG, Fractional Distillation. Macmillan. p. 180 ff. 1903. — [2] In dem Buche von Herrn E. HAUSBRAND über Rektifizier- und Destillier-Apparate (Berlin, J. Springer. 1903) wird eine tiefer eingehende Theorie derselben vorgeführt. Leider kam mir dasselbe erst nach Abschluß meines Manuskriptes in die Hände und ich habe die darin angewandten Rechnungsweisen noch nicht gründlich prüfen können. Ich begnüge mich also mit der Bemerkung, daß HAUSBRANDs Annahme, nach der der Wärmegehalt des Dampfes sich beim Aufsteigen nicht merklich ändert, mir unrichtig erscheint, da ja derselbe die herabfließende Flüssigkeit auf seine Temperatur zu erwärmen strebt, und sich dabei abkühlt und teilweise kondensiert. Diese Unrichtigkeit wäre aber für HAUSBRANDs Theorie verhängnisvoll.

Es braucht wohl kaum hinzugefügt zu werden, daß die Spaltung eines Gemisches um so besser gelingen wird, je langsamer die Destillation vorgeht.

Die nachstehende Tabelle, welche wir den Arbeiten von S. YOUNG[1] entnehmen, möge den Einfluß zur Anschauung bringen, welchen die Zahl der Abteilungen eines Destillationsrohres bestimmter Konstruktion (Dephlegmator nach YOUNG und THOMAS) auf den Verlauf einer Destillation ausübt: dieselbe bezieht sich auf die Scheidung eines Gemisches gleicher Gewichtsteile Benzol und Toluol; Siedepunkte 80,2° und 100,6° C. Zum Vergleiche ist in der ersten Spalte der Verlauf der Destillation bei Anwendung eines langen geraden Rohres ohne Einschnürungen zugefügt worden. Die Tabelle bringt die enorme Verbesserung im Scheidungsvorgang durch den Gebrauch eines wirksamen Destillationsrohres deutlich zur Anschauung; die letzte Spalte bezieht sich auf eine Destillation, welche mit der halben Schnelligkeit — ein Tropfen in zwei Sekunden — betrieben wurde.

Verlauf der Destillation eines Gemisches gleicher Gewichtsteile von Benzol und Toluol.

| Zahl der Abteilungen des Destillationsrohres | 1 | 3 | 6 | 12 | 18 | 18 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Endtemperatur | Gewichte der Destillate in Prozenten des Totalgewichtes | | | | | |
| 80,7 | — | — | — | } 21,1 | } 32,4 | 33,7 |
| 81,2 | — | — | 0,6 | | | 7,2 |
| 83,2 | — | 0,4 | 22,8 | 18,6 | 9,6 | 3,4 |
| 86,2 | 0,5 | 20,2 | 14,5 | 4,3 | 3,0 | 2,0 |
| 89,2 | 22,2 | 14,5 | 6,3 | 1,9 | 1,5 | 1,2 |
| 92,3 | 16,5 | 8,6 | 3,1 | 1,8 | 1,2 | 0,9 |
| 95,4 | 9,2 | 5,2 | 2,5 | 1,3 | 0,9 | 0,7 |
| 98,5 | 7,2 | 4,5 | 2,1 | 0,8 | 0,8 | 0,3 |
| 101,6 | 5,8 | 3,7 | 1,7 | 0,8 | 1,0 | 0,4 |
| 104,6 | 5,5 | 3,9 | 2,0 | 1,0 | 1,1 | 0,6 |
| 107,6 | 5,9 | 4,9 | 3,9 | 1,8 | 1,4 | 1,2 |
| 110,0 | 7,1 | 8,5 | 4,6 | 4,1 | 2,8 | 2,8 |
| 110,6 | 8,9 | 9,3 | 8,0 | 5,5 | 6,0 | 3,0 |
| Reines Toluol | 11,2 | 16,3 | 27,9 | 37,0 | 38,3 | 42,6 |

## Mathematische Formulierung.

Untersuchen wir jetzt, inwiefern die obigen Ergebnisse auch mathematisch formuliert werden können; die Verhältnisse sind im allgemeinen dafür zu verwickelt und nicht genügend bestimmt. Am einfachsten gestaltet sich die Theorie für die siedende Flüssigkeit: dieselbe darf nämlich fortwährend als homogen betrachtet werden und es läßt sich daher die Änderung ihrer Zusammensetzung während der Destillation mathematisch ausdrücken. Es sei $m$ die Menge der Flüssigkeit, in Masseneinheiten oder Moleneinheiten, in einem bestimmten Momente: dieselbe enthält eine Menge $mx_1$ der zweiten Komponente; verschwindet nun durch Verdampfung eine Menge $dm$, welche $x_2\,dm$ der zweiten Komponente enthält, so muß offenbar

$$- d(mx_1) = - x_2\,dm,$$

woraus sich folgende Differentialgleichung ergibt:

$$\frac{dm}{m} = \frac{dx_1}{x_2 - x_1}$$

[1] ...ation. Macmillan. p. 160, 175. 1903.

$$l\frac{m}{m_0} = \int\limits_0 \frac{dx_1}{x_2 - x_1} ,$$

wo der Index 0 den Anfangszustand angibt.[1] Die überdestillierte Dampfmenge ist offenbar gleich $m_0 - m$ und die Menge der zweiten Komponente im Destillat gleich $m_0 x_{10} - m x_1$, und deshalb der Gehalt des Destillats gleich $\frac{m_0 x_{10} - m x_1}{m_0 - m}$. Die Formel gilt offenbar sowohl für die isotherme Destillation wie für die Destillation bei konstantem Drucke. Es ist hier angenommen worden, daß der Dampf $x_2$ ohne Rückkondensation aus dem Gefäße hinwegdestilliert; ist das nicht der Fall, so soll $x_2$ sich nicht auf das mit der Flüssigkeit koexistierende Dampfgemisch, sondern auf den an der Abführungsstelle aus dem Gefäße verschwindenden Dampf beziehen, und der Gehalt $x_1$ bedeutet dann den mittleren Gehalt des ganzen Gemisches im Destillationsapparate. Dann besteht aber kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen $x_2$ und $x_1$. Die Formel läßt sich also nur auf den äußerst seltenen Fall einer Destillation ohne Rückfluß von Flüssigkeit anwenden: aber sogar in diesem Falle kann $x_2$ im allgemeinen nicht als Funktion von $x_1$ ausgedrückt werden, mit Ausnahme von einigen speziellen Fällen. Bei verdünnten Lösungen gilt nach p. 144 die Beziehung $\frac{1 - x_2}{x_2} = k\frac{1 - x_1}{x_1}$ und bisweilen wird man sogar innerhalb gewisser Grenzen Proportionalität zwischen $x_2$ und $x_1$, d. h. $x_2 = kx_1$ annehmen können; daß eine solche Beziehung niemals für alle möglichen Gemische zweier gegebenen Substanzen gelten kann, geht schon daraus hervor, daß sie der Bedingung $x_2 = 1$ für $x_1 = 1$ nicht genügt, es sei denn, daß überall $x_2 = x_1$, was aber wohl niemals zutreffen dürfte, auch wäre dann jedenfalls von einer Scheidung der Substanzen natürlich keine Rede.

Setzt man also $x_2 = kx_1$ in die obige allgemeine Gleichung ein, so erhält man:

$$\frac{x_1}{x_{10}} = \frac{m}{m_0}^{k-1} ,$$

welche Gleichung in speziellen Fällen, z. B. bei der Gehaltsbestimmung des Dampfes verdünnter Lösungen nach der Destillationsmethode, Anwendung finden dürfte. Unterscheiden sich das Lösungsmittel und die gelöste Substanz stark in ihrer Flüchtigkeit, so werden sich die Gehalte der siedenden Flüssigkeit und des Dampfes relativ schnell ändern und sie können dann nicht als während der Destillation konstant betrachtet werden; die Gleichung kann dann dazu dienen, um aus dem Gehalte des gesamten Destillates und demjenigen des Rückstandes im Kolben die fraglichen Gehalte koexistierender Phasen herzuleiten. Aus dem Gehalte des Destillates ergibt sich nämlich sofort nach der oben angegebenen Beziehung das Verhältnis zwischen $m$ und $m_0$, da $x_1$ und $x_{10}$ beide gemessen sind, und die jetzt gefundene Gleichung erlaubt dann die Berechnung der Konstante $k$, welche das Verhältnis der koexistierenden Zusammensetzungen angibt. Sogar wenn das angenommene Gesetz nicht genau richtig wäre, würde die angegebene Rechnung doch jedenfalls genauer sein als die mehr auf der Hand liegende Annahme, daß der Gehalt des gesammten Destillates den Gehalt desjenigen Dampfes angibt, welcher mit der Flüssigkeit mittlerer Zusammensetzung während der Destillation in Gleichgewicht sein würde, worauf von KOHNSTAMM[2] hingewiesen ist.

Für weniger verdünnte Lösungen und bisweilen auch in anderen Fällen

---

[1] Zuerst von J. PLÜCKER (POGG. Ann. **92**. p. 198. 1854) bewiesen, später unabhängig von Lord RAYLEIGH (Phil. Mag. (6) **4**. p. 521. 1902) und PH. A. KOHNSTAMM, Dissertation. Amst. 1902. — [2] PH. A. KOHNSTAMM, Dissertation. Amst. p. 201. 1902.

t die obige Beziehung, daß das Verhältnis der Komponenten im Dampfe den ..ämlichen Verhältnisse in der Flüssigkeit proportional ist, also:

$$\frac{1-x_2}{x_2} = k\frac{1-x_1}{x_1}.$$

Wo diese Beziehung früher (p. 126) bestätigt gefunden wurde, war von den Verhältnissen bei konstanter Temperatur die Rede und nicht, wie gewöhnlich bei der Destillation, bei konstantem Drucke; doch wird die nämliche Beziehung bisweilen auch in diesem Falle mit genügender Annäherung erfüllt sein können; dieselbe genügt jedenfalls den Bedingungen bei $x = 0$ und $x = 1$. Die Gleichung läßt sich dann wieder integrieren und es ergibt sich:

$$l\frac{m}{m_0} = \frac{1}{k-1}\,l\frac{1-x_1}{1-x_{10}} - \frac{k}{k-1}\,l\frac{x_1}{x_{10}}$$

oder z. B. in nachfolgender Gestalt:

$$\left(\frac{m}{m_0}\right)^{k-1} = \frac{1-x_1}{1-x_{10}}\left(\frac{x_{10}}{x_1}\right)^k.$$

Diese Gleichung zeigt, daß für $m = 0$ entweder $x_1 = 0$ oder $x_1 = 1$, je nachdem $k <$ oder $> 1$ ist, d. h. der letzte Tropfen der Flüssigkeit im Siedegefäße ist die weniger flüchtige Komponente in reinem Zustande, was also unsere frühere Annahme vollständig bestätigt.

Die verwickelteren Beziehungen zwischen $x_2$ und $x_1$, welche von Zeit zu Zeit aufgestellt worden sind und früher betrachtet wurden (p. 119, 120), können in der nämlichen Weise in die allgemeine Gleichung substituiert werden. Aus der allgemein gültigen thermodynamischen Gleichung

$$\frac{dx_2}{dx_1} = -\frac{w_{12}}{w_{21}}\,\frac{\dfrac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1^2}}{\dfrac{\partial^2\zeta_2}{\partial x_2^2}}$$

läßt sich keine Beziehung zwischen $x_2$ und $x_1$ herleiten.

**Anwendung auf den Dampf.**

Zweitens kann man versuchen, die Menge $m'$ des aufsteigenden Dampfstromes im Destillationsrohre als Funktion seiner Zusammensetzung auszudrücken: das kann aber nur geschehen in der wahrscheinlich nur selten angenähert erfüllten Hypothese, daß der Dampf an jeder Stelle des Rohres ein homogenes Gemisch bildet, woraus sich eine kleine Menge der koexistierenden Flüssigkeit absetzt. Der Vorgang im Rohre würde dann jenem im Siedegefäße tatsächlich vollkommen analog sein. Die Differentialgleichung wäre dann:

$$\frac{dm'}{m'} = \frac{dx_2}{x_1 - x_2},$$

welche Gleichung in den speziellen, oben angegebenen Fällen in analoger Weise zu integrieren wäre. Im zweiten Falle, wo $\frac{1-x_2}{x_2} = k\frac{1-x_1}{x_1}$ angenommen wird, zeigt die integrierte Gleichung genau wie oben, daß die letzte Dampfmenge am oberen Ende der kondensierenden Säule, falls noch keine Destillation stattfindet, unserer früheren Annahme gemäß aus der einen Komponente be-

Die Differentialgleichung selbst bestätigt unsere frühere Behauptung r. Kondensation von bestimmter Intensität der Gehalt im schneller ändert, je größer der Wert von $x_2 - x_1$ ist.

## Youngs Gesetz.[1]

Zuletzt wollen wir in diesem Zusammenhang eine von S. YOUNG bei seinen Destillationsversuchen beobachtete Regelmäßigkeit erwähnen. Er fand, daß die Masse des Destillats, welches unterhalb der „mittleren Temperatur" übergeht, in vielen Fällen der Masse der flüchtigeren Komponente im ursprünglichen Gemische gleich ist; unter „mittlerer Temperatur" ist hier diejenige Temperatur zu verstehen, welche von den Siedepunkten der beiden Komponenten gleich weit entfernt ist. Das Gesetz gilt auch für solche Gemische, welche ein Maximum oder Minimum besitzen: das Maximum- oder Minimumgemisch kommt dann einfach an die Stelle der einen Komponente. Das Gesetz wird aber nur erfüllt, falls die Spaltung des Gemisches bei der Destillation schon eine ziemlich intensive ist: sonst muß dieselbe ein- oder zweimal wiederholt werden. Im idealen Falle, wo die Spaltung bei der Destillation vollkommen wäre, ergibt sich die Erklärung des Gesetzes unmittelbar: die Temperatur an der Abführungsstelle würde dann den Siedepunkt der einen Komponente anzeigen, bis dieselbe ganz aus dem Gemische entfernt wäre, und dann plötzlich auf den Siedepunkt der zweiten Komponente steigen; unterhalb der mittleren Temperatur würde dann offenbar die Masse des Destillates der Masse der einen Komponente gleich sein. Warum aber bei einer weniger wirksamen Spaltung die nämliche Beziehung bestätigt wird, läßt sich nicht wohl einsehen: die Genauigkeit des Gesetzes ist so groß, daß sich auf Grund von dergleichen Destillationen eine quantitative Analyse eines Gemisches anstellen läßt.

## Fraktionierung.[2]

Sogar bei der Anwendung eines sehr wirksamen Destillationsrohres kann die Spaltung eines Gemisches in seine Bestandteile in einer einzigen Destillation niemals ganz gelingen: für eine vollständigere Scheidung ist man auf sogenannte Fraktionierung angewiesen. Dieser Prozeß besteht im allgemeinen darin, daß das Destillat in Fraktionen von steigenden mittleren Siedepunkten aufgefangen wird und diese von neuem destilliert werden. Man verteilt das Temperaturintervall zwischen den extremen Siedepunkten in eine bestimmte Zahl von kleinen Intervallen und fängt dann die Gemische, welche nach Angabe des bei der Abführungsstelle aufgestellten Thermometers innerhalb der Grenzen eines jener kleineren Temperaturintervalle überdestillieren, gesondert auf. Betrachten wir eine solche beliebige Fraktion, welche zwischen den Temperaturen $t_p$ und $t_q$ erhalten worden ist: diese Temperaturen sind die Kondensationstemperaturen der übergehenden Dampfgemische, und dieselben sind bei Anwendung eines guten Destillationsrohres viel niedriger als die zugehörigen Siedepunkte des flüssigen Gemisches im Siedegefäße. Wird diese Fraktion einer neuen Destillation unterworfen, so wird dieselbe bei einer Temperatur unterhalb $t_p$ zu sieden anfangen, weil die Siedetemperatur eines Gemisches unterhalb dessen Kondensationstemperatur liegt, aber die anfängliche Destillationstemperatur ist noch niedriger, d. h. es destilliert zuerst ein flüchtigeres Gemisch über. Dasselbe wird seinen Destillationstemperaturen entsprechend den übrigen Fraktionen hinzugefügt. Umgekehrt wird die Temperatur $t_q$ erreicht werden, ehe noch die ganze Fraktion destilliert ist, und man fügt dann den Rückstand der nächsten Fraktion hinzu, und verfährt mit dieser in der nämlichen Weise wie zuvor.

Der Verlauf der Fraktionierung wird nach der Zu- oder Abnahme der verschiedenen Fraktionen beurteilt: ist derselbe ein günstiger, so sieht man die mittleren Fraktionen fortwährend ab- und die Endfraktionen zunehmen; früher oder

[1] S. YOUNG, Fractional Distillation. MACMILLAN. 1903. p. 204 ff. — [2] S. YOUNG, Fractional Distillation. MACMILLAN. 1903. p. 114 ff.

später erreicht man einen Zustand, wo der Siedepunkt des Rückstandes am Ende der Destillation konstant wird und derselbe also merklich aus der einen reinen Komponente besteht: dieser wird dann gesondert aufgefangen und nicht weiter destilliert. In der nämlichen Weise verfährt man mit dem zuerst übergehenden Destillate, wenn dieses den konstanten Siedepunkt der anderen Komponente anzuzeigen anfängt.

## Kontinuierliche Destillation.

Bei der Destillation in der gewöhnlichen, oben beschriebenen Form fließen die höher siedenden Gemische fortwährend in das Siedegefäß zurück, und das Gemisch in demselben ist einer allmählichen Änderung des Gehaltes und des Siedepunktes ausgesetzt; der Zustand ist daher niemals stationär und die Destillation kann auch nicht kontinuierlich mit immer mehr Gemisch fortgesetzt werden. Um einen kontinuierlichen Prozeß unter immer stationären Bedingungen zu erhalten, wie er auch in der Praxis oft erforderlich ist, soll die zurückfließende Flüssigkeit gesondert aufgefangen werden; die Reinheit derselben kann dann noch erhöht werden, indem sie in einem auf konstante Temperatur erwärmten Rohre einer partiellen Verdampfung ausgesetzt wird: diese Temperatur soll nur wenig unterhalb des Siedepunktes der höchsten Komponente liegen, damit diese flüssig bleiben und zugleich möglichst vollständig von der anderen Komponente befreit werden kann. Rayleigh[1] hat eine einfache Einrichtung zur Destillation für diesen Zweck beschrieben: das sich in dem Siedegefäß entwickelnde Dampfgemisch wird in horizontaler Richtung abgeführt; das Dampfrohr mündet in ein vertikales Rohr aus, welches oben mit einem auf den Siedepunkt der flüchtigeren Komponente erwärmten Kondensator verbunden ist und unten mit einem zweiten auf den Siedepunkt der zweiten Komponente erhitzten Kondensator in Verbindung steht; die Wirkung des Apparates ist ohne weiteres klar. Vielleicht könnte dieselbe noch verbessert werden, indem ein mäßiger Luftstrom durch den Apparat nach oben getrieben würde, um dadurch das Aufsteigen der flüchtigeren Dämpfe zu befördern. Mittels eines solchen ohne jede Verfeinerung zusammengestellten Apparates, wurden schon Gemische von Alkohol und Wasser, welche 20—75% Alkohol enthielten, in zwei Flüssigkeiten gespalten, deren eine aus Wasser mit $^1/_2$% Alkohol und die andere aus Alkohol mit 10% Wasser bestanden. Auch Carveth[2] hat eine ähnliche Einrichtung beschrieben; Sydney Young[3] gibt an, wie die Rayleighsche Einrichtung zu modifizieren wäre, um dieselbe für die kontinuierliche Spaltung eines ternären Gemisches in seine drei Komponenten anwenden zu können.

## Destillation mit Wasserdampf.

Auf den Eigenschaften von Gemischen beruht die Möglichkeit, gewisse Substanzen mittels Wasserdampf zu destillieren und aus Gemengen mit anderen Stoffen zu entfernen; die Methode besteht darin, daß der Dampf siedenden Wassers in das Gefäß, in welchem sich das Gemisch befindet, eingeführt wird und die Destillationsprodukte kondensiert und aufgefangen werden. Offenbar muß jede Substanz, welche bei 100° C., der Temperatur des Wasserdampfes, merklich verdampft, auch in gewissem Grade mit demselben überdestillieren; aber diejenigen Stoffe, welche einen hohen Dampfdruck, d. h. einen niedrigen Siedepunkt haben, und speziell solche, welche mit Wasser Gemische von niedrigem Siedepunkte den, werden in viel größerer Menge übergehen als andere. Die Methode dem größten Erfolg angewandt werden, falls die Gemische einen haben oder falls die Substanz sich nur teilweise mit Wasser

[1] ...ag. (6) 4. p. 535. 1902. — [2] H. R. Carveth, J. phys. ...
...oung, l. c. p. 186. 1903.

mischt und der Dreiphasendruck größer ist als die Dampfdrucke der beiden Stoffe, was speziell der Fall ist für Substanzen, wie z. B. Anilin, welche sich mit Wasser nur wenig mischen. Stoffe dagegen, welche sich mit Wasser in starkem Maße mischen und relativ hohe Siedepunkte, gegebenen Falles einen Maximumsiedepunkt aufweisen, gehen mit Wasserdampf nur in geringer Menge über: überdies wird die Rückkondensation auf dem Wege nach der Abführungsstelle des Dampfes die übergehende Menge noch weiter herabsetzen; im Destillat bleiben sie dann noch mit dem Wasser gemischt und können daher von der Hauptsubstanz abgeschieden werden. Für diese Destillationsmethode kommt dem Wasser der große Vorteil eines kleinen Molekulargewichtes, d. h. einer kleinen Dampfdichte zu: die Massen der mit Wasserdampf überdestillierenden Stoffe sind dadurch relativ viel höher, als ihre Dampfdrucke im Verhältnis zum Wasserdampfdruck.

### Theorie der Destillation.

(Vergl. weiter Tabelle über allgemeine Theorie von Gemischen auf p. 48.)

1. J. Plücker, Pogg. Ann. **92**. p. 193. 1854. — 2. J. A. Wanklyn, Phil. Mag. (4) **45**. p. 129. 1873. — 3. Glashan, Phil. Mag. (4) **45**. p. 273. 1873. — 4. F. D. Brown, J. Chem. Soc. **35**. p. 547. 1879; **39**. p. 528. 1881. — 5. R. A. Lehfeldt, Phil. Mag. (5) **40**. p. 397. 1895. — 6. Ph. A. Kohnstamm, Dissertation. Amsterdam. 1902. — 7. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **4**. p. 521. 1902. — 8. S. Young, Fractional Distillation, Macmillan and Co. 1903. — 9. J. P. Kuenen, Boltzmann-Festschrift. p. 483. Barth. 1904.

---

# IX. Gemische von drei Substanzen.[1]

In diesem Abschnitte soll noch eine kurze Übersicht über die Verhältnisse bei ternären Gemischen gegeben werden. Daß die Erscheinungen durch die Addition einer dritten Komponente sich erheblich komplizieren müssen, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Dazu kommt noch der weitere Umstand, daß die graphische Darstellung der Erscheinungen, durch welche dieselben schon bei zwei Komponenten an Übersichtlichkeit so außerordentlich viel gewannen, sich nicht nur anders gestalten muß, sondern auch, infolge der Vermehrung der das System bestimmenden Größen, weniger umfassend sein wird. Die Analogie mit den Erscheinungen bei binären Gemischen wird uns jedoch bei der Behandlung wichtige Hilfe leisten und dieselbe erheblich abzukürzen erlauben. Es wird uns bei der Behandlung um die Darlegung allgemeiner Prinzipien zu tun sein, welche bei eventuellem Studium der bezüglichen Experimente Hilfe leisten können, aber für die Bestätigung der Theorie durch die Beobachtungen sei aus Raummangel auf die Originalarbeiten verwiesen.[2]

## Definition der Zusammensetzung.

Fragen wir zunächst, durch welche Größen die Zusammensetzung eines ternären Gemisches sich am besten angeben lassen wird; gerade wie bei zwei Komponenten sollen dieselben derart gewählt werden, daß sie nicht unendlich groß werden können: wir wollen also wieder die Mengenverhältnisse der Stoffe zur Gesamtmenge des Gemisches, entweder als Masse oder als Molenzahl ausgedrückt, einführen; nach Analogie mit den früheren Bezeichnungen nennen wir

---

[1] F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **22**. p. 93, 515. 1897; **36**. p. 257, 413, 710; **37**. p. 129; **38**. p. 227. 1901; J. D. van der Waals, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. Feb. Juni. 1902. — [2] u. a. F. A. H. Schreinemakers, Z. Physik. Chem. **23**. p. 417, 649. 1897; **29**. p. 577; **30**. p. 460. 1899; **33**. p. 74, 78; **35**. p. 459. 1900; **39**. p. 485; **40**. p. 440; **41**. p. 331. 1902; **43**. p. 305. 1903; **47**. p. 445; **48**. p. 257. 1904.

diese Verhältnisse für die zweite Komponente ($b$) und für die dritte Komponente ($c$) beziehungsweise $x$ und $y$ und daher für die erste Substanz ($a$) $1 - x - y$; jedes mögliche Gemisch der drei gegebenen Stoffe wird dann durch die Werte von $x$ und $y$ vollständig bestimmt sein.

## Graphische Darstellung.

Für die graphische Darstellung eines Gemisches seinem Gehalte nach brauchen wir also schon zwei Achsen, welche entweder rechtwinkelig oder unter einem Winkel von 60° gewählt werden können: letztere Methode [1] hat gegenüber der ersteren den Vorteil, daß die drei Bestandteile in reinem Zustande durch die drei Ecken eines gleichseitigen Dreieckes dargestellt werden und daß also die Lage eines Punktes im Dreieck die Zusammensetzung des zugehörigen Gemisches in symmetrischer Weise angibt. Die Punkte auf den drei Achsen stellen offenbar die binären Gemische vor, die Punkte im Innern des Dreieckes die ternären Gemische.

Für die Darstellung der Eigenschaften ternärer Gemische steht nun noch die eine, senkrecht zur $xy$-Ebene gezogene, dritte Koordinatenachse zur Verfügung; von den Flächen, welche dabei erhalten werden, wollen wir im folgenden die wichtigsten besprechen.

## Theorie — Homogene Zustände.

Das zu behandelnde Problem ist, gerade wie bei binären Gemischen, ein zweifaches: erstens fragt es sich, wie das ternäre Gemisch sich in homogenem Zustande bei Änderung von Temperatur, Volum, Druck und Zusammensetzung verhalten wird, und zweitens, wie es sich in Phasen spalten muß. Was die erstere Frage anbetrifft, so können wir, gerade wie bei binären Gemischen und aus analogen Gründen, annehmen, daß die Beziehung zwischen Druck, Volum und Temperatur, und also auch das Isothermennetz in der $pv$-Figur, für ein bestimmtes Gemisch den nämlichen Charakter trägt, wie bei einheitlichen Stoffen: wir verweisen dafür auf frühere Ausführungen (p. 24, 94 ff.). Die Konstanten $a$ und $b$ sind wieder als Funktionen von $x$ und $y$ zu betrachten und könnten in analoger Weise wie bei binären Gemischen algebraisch formuliert werden; von der Zustandsgleichung soll aber nur in einem speziellen Falle (p. 224) Gebrauch gemacht werden.

Faßt man ein bestimmtes ternäres Gemisch ins Auge und denkt man sich also $x$ und $y$ beide konstant, so werden die homogenen Zustände offenbar durch genau die nämlichen Arten von Kurven und Flächen wiederzugeben sein, wie bei binären Gemischen: das gilt nicht nur für die oben erwähnten $pv$($t$ konstant) homogenen Kurven, sondern auch für die $pvt$-Fläche und für die homogenen Kurven in den $pt$- und $vt$-Figuren; dieselben sind aber wieder nicht von großer Bedeutung. Vergleicht man aber homogene Zustände bei verschiedenen Gemischen, so wird die graphische Darstellung von derjenigen für zwei Komponenten verschieden, da die Darstellung der Zusammensetzung jetzt schon zwei Koordinaten in Anspruch nimmt. Anstatt Kurven erhält man offenbar Flächen: zwei der drei Größen $p$, $v$ und $t$ müssen konstant angenommen und die dritte in senkrechter Richtung oberhalb der $xy$-Ebene abgemessen werden; von den in dieser Weise zu konstruierenden Flächen ist augenscheinlich die $vxy$($p$ und $t$ konstant)-Fläche die wichtigste: dieselbe ist der früher öfters betrachteten $pt$ = konstant-Kurve in der $vx$-Figur bei binären Gemischen analog.

[1] V[illegible] (Therm. Studien. p. 141) und später zuerst von H. W. B[illegible]

## Koexistierende Phasen.

Für die graphische Darstellung der Koexistenzerscheinungen gilt ähnliches wie für die homogenen Zustände: diejenigen Grenzkurven, welche für eine konstante Zusammensetzung gelten, können auch hier ohne Modifikation angewandt werden; die wichtigste derselben war die $pt(x$ konstant)-Grenzkurve; die übrigen wichtigen Kurven, welche in dieser Figur gezogen werden konnten, wie z. B. die kritische Kurve, haben für ternäre Gemische nicht die nämliche einfache Bedeutung: die Grenzkurven, deren umhüllende Kurve die kritische Kurve bildete, gehören nämlich jetzt nicht wie dort einer einzigen Serie an, sondern bieten eine den Größen $x$ und $y$ entsprechende doppelte Veränderlichkeit dar: die $pt$-Figur büßt daher den größten Teil ihrer Übersichtlichkeit und Anwendbarkeit ein.

Wurde die Zusammensetzung veränderlich angenommen, so kamen Grenzkurven in den $vx$-, $px$- und $tx$-Figuren in Betracht: und speziell die $vx(t$ konstant)-, die $px(t$ konstant)- und die $tx(p$ konstant)-Grenzkurven. Nach Analogie dazu können jetzt $vxy(t$ oder $p$ konstant)-, $pxy(t$ oder $v$ konstant)- und $txy(p$ oder $v$ konstant)-Grenz- oder Sättigungsflächen konstruiert werden, von denen wieder die jedesmal an erster Stelle genannte die wichtigste sein wird. Die Schnittkurven dieser Flächen mit den drei Koordinatenebenen sind offenbar die Grenzkurven für die entsprechenden binären Gemische und die ungefähre Gestalt der Flächen kann schon gewissermaßen aus der bekannten Form dieser Kurven ersehen werden.

Bei genügend niedriger Temperatur, beziehungsweise niedrigem Drucke, bestehen die Flächen offenbar aus zwei gesonderten Blättern, einem Dampfblatte und einem Flüssigkeitsblatte;[1] jeder Punkt auf einem dieser Blätter stellt eine Phase vor, welche mit einer bestimmten, durch einen auf dem anderen Blatte liegenden Punkt dargestellten, zweiten Phase koexistieren kann. Man kann die zusammengehörigen Phasen sachgemäß durch gerade Linien verbunden denken. Da es uns offenbar um die Darstellung in der $xy$-Ebene zu tun ist, so kann man die koexistierenden Phasen mit ihren Verbindungslinien auf dieselbe projizieren. Diese Projektionen würden jedoch das ganze Dreieck in der $xy$-Ebene ausfüllen und müssen daher der Übersichtlichkeit wegen in sachgemäßer Weise gruppiert werden; dieses geschieht am besten, indem anstatt der Bedingungen $t =$ konstant oder $p =$ konstant gesondert, dieselben zusammen eingeführt werden, d. h. wir fassen alle diejenigen Gleichgewichte ins Auge, welche bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck möglich sind: nach der Phasenlehre gibt es unter diesen Bedingungen bei drei Komponenten bekanntlich noch eine Reihe von Gleichgewichten, und diese werden in der $xy$-Ebene durch Kurven, Grenzkurven ($p$, $t$ konstant), dargestellt werden.

Man kann sich diese Kurven nun mittels der Grenzflächen erhalten denken: die $vxy(t$ konstant)-Fläche denke man sich durch die oben erwähnten $vxy(p, t$ konstant) homogenen Flächen durchschnitten und die Schnittkurven auf die $xy$-Ebene projiziert. Aus den $pxy(t$ konstant)- oder $txy(p$ konstant)-Grenzflächen erhält man die nämlichen Kurven einfach als die Schnittkurven mit den der $xy$-Ebene parallelen Ebenen. Die hier betrachteten $p, t$ konstant-Grenzkurven sind offenbar sowohl auf den Flächen wie in der Projektion doppelte, aus einem Dampfzweig und einem Flüssigkeitszweig bestehende Kurven; dieselben sollen später ausführlich besprochen werden.

Wir haben oben noch nicht angegeben, in welcher Weise koexistierende Phasen erhalten werden können, falls die Beziehung zwischen $p$, $v$, $t$, $x$ und $y$ für die homogenen Gemische als bekannt angesehen wird: für diesen Zweck

[1] Die Gestalt des flüssigen Blattes der $pxy(t$ konst.)-Fläche ist von W. OSTWALD ausführlich wiedergegeben worden (Lehrbuch II, 2. p. 988 ff.).

## Differentialbeziehungen.

Auch die den früher angewandten analogen Differentialgleichungen lassen ich wieder leicht herleiten; wir wenden dazu die Koexistenzbedingungen auf wei benachbarte Paare von Phasen an und erhalten dann unmittelbar nach- olgende Beziehungen:

$$d\frac{\partial\zeta_1}{\partial x_1} = d\frac{\partial\zeta_2}{\partial x_2}, \quad d\frac{\partial\zeta_1}{\partial y_1} = d\frac{\partial\zeta_2}{\partial y_2}, \quad d\left(\zeta_1 - x_1\frac{\partial\zeta_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial\zeta_1}{\partial y_1}\right) = \\ = d\left(\zeta_2 - x_2\frac{\partial\zeta_2}{\partial x_2} - y_2\frac{\partial\zeta_2}{\partial y_2}\right),$$

ınd daraus mittels der Beziehungen:

$$d\zeta = v\,dp - \eta\,dt + \frac{\partial\zeta}{\partial x}dx + \frac{\partial\zeta}{\partial y}dy \text{ und } d\frac{\partial\zeta}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x_p}dp - \frac{\partial\eta}{\partial x_p}dt + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}dx + \frac{\partial^2\zeta}{\partial x\,\partial y}dy,$$

die auf die erste Phase sich beziehende Gleichung:

$$v_{21}\,dp - \frac{w_{21}}{t}dt - \left\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1^{\,2}} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1\,\partial y_1}\right\}dx_1 - \\ - \left\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial x_1\,\partial y_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\zeta_1}{\partial y_1^{\,2}}\right\}dy_1 = 0,$$

wo

$$v_{21} = v_2 - v_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial v_1}{\partial x_{1p}} - (y_2 - y_1)\frac{\partial v_1}{\partial y_{1p}}$$

und

$$\frac{1}{t}w_{21} = \eta_{21} = \eta_2 - \eta_1 - (x_2 - x_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial x_{1p}} - (y_2 - y_1)\frac{\partial\eta_1}{\partial y_{1p}}.$$

Die physikalische Bedeutung dieser letzteren Größen ist derjenigen der analogen Ausdrücke bei binären Gemischen vollkommen analog und braucht also nicht wieder erörtert zu werden. Ähnliche Gleichungen gelten für die übrigen Phasen.

Die Differentialgleichung in $\psi$ lautet wie folgt:

$$\left\{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial v_1^{\,2}} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial v_1\,\partial x_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial v_1\,\partial y_1}\right\}dv_1 + \frac{w_{21v}}{t}dt + \\ + \left\{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial v_1\,\partial x_1} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x_1^{\,2}} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x_1\,\partial y_1}\right\}dx_1 + \\ + \left\{(v_2 - v_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial v_1\,\partial y_1} + (x_2 - x_1)\frac{\partial^2\psi_1}{dx_1\,\partial y_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2\psi_1}{\partial y_1^{\,2}}\right\}dy_1 = 0;$$

wir können den Beweis wohl unterlassen. Die Bedeutung von $w_{21v}$ ist ähnlich wie bei binären Gemischen: das Vorzeichen dieser Größe ist nur ausnahmsweise positiv. Hieraus kann bewiesen werden, daß die $vxy_t$-Grenzfläche sich bei Temperaturerhöhung in allen Richtungen zusammenziehen muß, genau wie die $vx_t$-Grenzkurve bei binären Gemischen.

## Graphische Darstellung der thermodynamischen Größen. $\zeta$-Fläche.

Die Form der Gleichgewichtsbedingungen zeigt, daß bei Gemischen dreier Komponenten die freie Energie $\psi$ nicht zu einer einfachen geometrischen Darstellung Anlaß gibt: dieselben enthalten nämlich sowohl $v$ wie $x$ und $y$, und da

außer der Koordinate für $\psi$ selbst nur zwei weitere Koordinaten zur Verfügung stehen, so läßt sich kein einfaches Merkmal herleiten, an welchem Gleichgewichte erkannt werden können. Man könnte wohl die eine Veränderliche $v$ als konstant annehmen, aber diese Bedingung ist nicht von einer allgemeinen praktischen Bedeutung.

Anders verhält es sich mit der $\zeta$-Funktion: die Gleichgewichtsbedingungen in $x$ und $y$ erhalten nämlich weder Differentialquotienten nach $p$ noch nach $t$; nimmt man also $p$ und $t$ als konstant an und stellt man die $\zeta$-Funktion unter diesen Bedingungen in ihrer Abhängigkeit von $x$ und $y$ durch eine Fläche dar, so drücken die genannten Bedingungen eine Eigenschaft dieser Fläche aus: diese ist einfach die, daß koexistierende Phasen eine gemeinsame Berührungsebene haben müssen. Die beiden ersten drücken nämlich den Parallelismus der Berührungsebenen in den beiden Punkten aus, und die dritte sagt aus, daß dieselben eine gleiche Strecke von der im Punkte $x = 0$ und $y = 0$ gezogenen $\zeta$-Achse abschneiden.

Die Stabilität erfordert offenbar, genau wie früher auf der $\psi$-Fläche, daß die Berührungsebene im Berührungspunkte ganz unterhalb der Fläche liegt und deshalb die Fläche nach unten zu konvex ist: sonst würde durch eine Spaltung der fraglichen Phase eine Verminderung des thermodynamischen Potentials hervorgerufen werden können. Algebraisch drückt man diese Bedingung folgenderweise aus (p. 32):

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} > 0 \qquad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} > 0 \qquad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\,\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)^2 > 0 .$$

Dazu kommen natürlich wieder die Bedingungen für Änderungen nach $p$ und $t$, nämlich $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2} < 0$ und $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} < 0$.

Diese Bedingungen können auch ohne jede Schwierigkeit mittels der Funktion $\psi$ ausgedrückt werden.

## Berechnung von $\zeta$ für ternäres Gemisch.

Das thermodynamische Potential ist wieder genau wie bei binären Gemischen als eine bekannte Funktion der Veränderlichen zu betrachten, falls die Beziehung zwischen diesen Veränderlichen in homogenem Zustande als bekannt angenommen wird; die früher angegebene Berechnungsweise der thermodynamischen Funktionen läßt sich ohne jede Komplikation auf mehr als zwei Komponenten anwenden und es ergibt sich dann z. B. für $\zeta$ nachfolgender Ausdruck:

$$\zeta = pv - \int p\,dv + Rt\{(1-x-y)\log(1-x-y) + x\log x + y\log y\} + Px + Qy + S.$$

Die $\zeta$-Fläche kann deshalb auch bei beliebigen Werten von Druck und Temperatur konstruiert gedacht werden, und es ergeben sich dann die fraglichen koexistierenden Phasen nach Obigem, indem eine Doppelberührungsebene angebracht und der Fläche entlang fortgerollt wird. Die Projektion der dabei sich ergebenden doppelten Berührungskurve auf die $xy$-Ebene ist die schon oben aus den Grenzflächen hergeleitete $p$, $t$ = konstant-Grenzkurve. Man wird den ganzen Satz dieser Grenzkurven erhalten, indem die $\zeta$-Fläche für alle möglichen Werte von $p$ und $t$ konstruiert gedacht wird.

## $\zeta$-Kurven für binäre Gemische.

Um eine Vorstellung der ungefähren Gestalt dieser $\zeta$-Flächen zu erhalten, betrachten wir am besten zunächst die Schnittkurven derselben mit den durch die drei Achsen der $xy$-Grundfläche gelegten Koordinatenebenen, welche offenbar

einfach die entsprechenden $\zeta x_{pt}$-Kurven für die auf jeder Achse dargestellten binären Gemische bilden. Die Gestalt dieser Kurven wurde früher vorübergehend besprochen (p. 28, Figur 7), aber es soll darauf jetzt etwas näher eingegangen werden.

Man kann die Eigenschaften der etwas komplizierten $\zeta$-Kurve in verschiedenen besonderen Fällen am besten folgenderweise herleiten: man nehme die $vx$-Figur mit der $t =$ konstant-Grenzkurve und ziehe in derselben die Drucklinien für die homogenen Gemische (Fig. 23); man faßt dann eine bestimmte dieser Linien ins Auge und betrachtet die Änderungen des Potentials $\zeta$, wenn man den Zustand des Systemes diese Kurve durchlaufen läßt.[1]

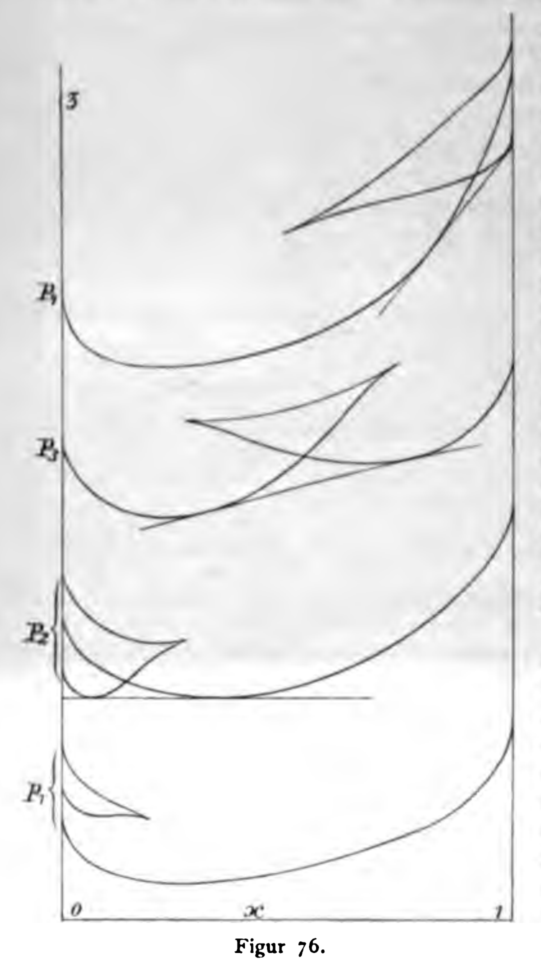
Wir nehmen zunächst den einfachen Fall, wo kein Maximum oder Minimum im Dampfdruck vorkommt: die Kurve 1, Figur 7, gibt dann die Gestalt der $\zeta$-Kurve unterhalb der kritischen Gegend bei einem Drucke, welcher sich zwischen den Dampfdrucken der zwei Komponenten befindet, an. Die Kurve hat erstens im allgemeinen die Eigenschaft, daß sie in ihren Endpunkten $A$ und $B$ die $\zeta$-Achsen in der angegebenen Weise berührt: es ist nämlich, wie aus der allgemeinen Formel für $\zeta$ hervorgeht, $\frac{\partial \zeta}{\partial x_{pt}} = Rt \log \frac{x}{1-x} + \ldots\ldots$, und deshalb für $x = 0$ negativ- und für $x = 1$ positiv-unendlich groß. Die koexistierenden Phasen liegen bei $T_1$ und $T_2$; $W_1$ und $W_2$ geben die Schnittpunkte mit der spinodalen Kurve an: dort ändert sich das Vorzeichen von $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$, da dasselbe ja im labilen Teile der Figuren negativ ist, und es hat die $\zeta$-Kurve in den entsprechenden Punkten Wendepunkte; zwischen $T_1$ und $W_1$ und zwischen $T_2$ und $W_2$ liegen die metastabilen Zustände. Bei $R_1$ und $R_2$ ist $\frac{\partial p}{\partial v_x} = 0$ oder $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$: diese Punkte entsprechen daher denjenigen Punkten auf der ungespaltenen Isotherme eines Gemisches, wo der Druck einen maximalen oder minimalen Wert aufweist; der erste Differentialquotient nimmt in diesen Punkten keinen besonderen Wert an, aber die $\zeta$-Kurve fängt zurückzulaufen an, da der zweite Differentialquotient $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ unendlich groß wird, was sich aus der Beziehung $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial x}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$ unmittelbar ersehen läßt. Zwischen $R_1$ und $R_2$ ist die Kurve wieder nach unten zu konvex, aber der Zustand bleibt labil, weil $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial p^2}$ positiv ist. Endlich hat noch der Doppelpunkt $S$, wo die beiden Zweige einander schneiden, eine spezielle Bedeutung: das Gemisch, dessen Zusammensetzung mit derjenigen von $S$ übereinstimmt, würde sich bei der angenommenen Temperatur und dem betreffenden Druck in zwei Phasen gleicher Zusammensetzung spalten, falls es sich wie eine einheitliche Substanz verhielt; diese Betrachtungsweise haben wir früher öfters angewandt.

Der eigentümlichen Gestalt der $\zeta$-Kurve zufolge gibt es für gewisse Gemische drei verschiedene Werte von $\zeta$; der Zweig, welcher bei $A$ anfängt, stellt die flüssigen Phasen dar, der Zweig $BT_2SW_2$ die dampfförmigen Phasen, der mittlere Zweig gibt die labilen Zustände wieder und liegt immer oberhalb der beiden anderen.

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. v. Wet. Amst. Febr. 1902. p. 550.

## Einfluß des Druckes.

Fragen wir nun, wie die Kurve sich transformieren wird, wenn der Druck geändert und wohl zunächst erniedrigt wird; da $\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v$ ist, so bewegen sich die Kurven bei Druckverminderung abwärts und zwar offenbar der Dampfzweig schneller als der Flüssigkeitszweig; wir gehen von der Kurve $p_3$ in Figur 76 aus: bei den in der Figur gewählten Verhältnissen bewegen sich also die koexistierenden Phasen auf die Achse $x = 0$ zu, bis endlich der Dampfdruck der ersten Komponenten erreicht ist; bei dieser Transformation kommt der Dampfzweig allmählich immer mehr unterhalb des flüssigen Zweiges zu liegen und bei noch niedrigeren Drucken haben die beiden Zweige einander passiert und ist also nach der allgemeinen Eigenschaft von $\zeta$ nur der Dampf zu realisieren; auf eine nähere Besprechung der Änderungen im labilen Gebiet wollen wir hier verzichten: die Figur 76 gibt dieselben schon teilweise zu erkennen; bei genügend niedrigem Drucke verschwindet der fragliche Teil ganz jenseits der $\zeta$-Achse.



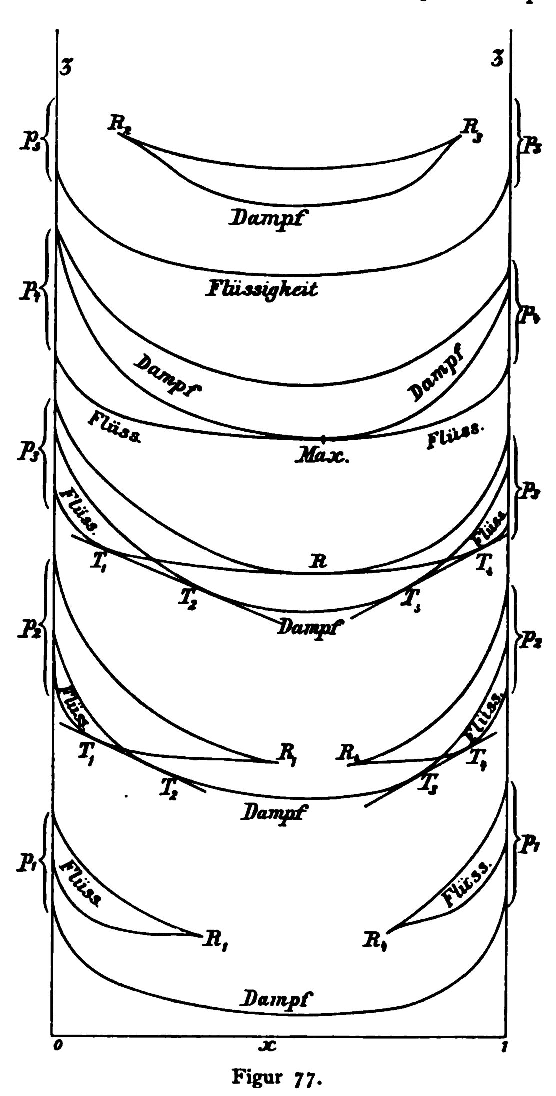

Figur 76.

Gehen wir wieder von der ursprünglichen Kurve aus und erhöhen wir jetzt den Druck, so steigen die Kurven und es breitet sich demzufolge der Flüssigkeitszweig nach der zweiten Achse hin aus: die koexistierenden Phasen nähern sich in ihrer Zusammensetzung der zweiten Substanz, bis der Dampfdruck derselben erreicht ist, und der Dampfzweig kommt in diesem Momente seiner ganzen Länge nach oberhalb des anderen zu liegen und wird also ganz metastabil. Der labile und metastabile Teil der Kurve wird wieder schließlich jenseits der Achse verschwinden.

## Maximum-Druck.

Gibt es irgendwo zwischen $x = 0$ und $x = 1$ ein Maximum im Dampfdruck, so sind die Verhältnisse verwickelter; es sind dann bei Drucken unterhalb des Maximums zwei Paare von koexistierenden Phasen möglich. Es soll hier nur der Charakter der $\zeta$-Kurve angegeben werden, ohne auf die Eigenschaften der $vx$-Figur einzugehen. Bei sehr niedrigen Drucken besteht wieder nichts als der Dampfzweig und die Figur hat den nämlichen Charakter wie im ersten Falle: erhöht sich jetzt der Druck, so kommt oberhalb des Dampfzweiges ein labiler und metastabiler Teil, wie in Figur 77, $p_1$, zum Vorschein,

aber diesmal nicht nur an einer Seite der Figur, sondern an beiden Seiten, wie in der Figur angegeben ist. An beiden Seiten finden nun weiter die nämlichen Änderungen statt, wie oben an der linken Seite der Figur 76: die Kurven bewegen sich nach oben, der Dampfzweig am schnellsten, bis derselbe zuerst an der einen und später an der anderen Seite den Flüssigkeitszweig erreicht und an ihm vorbeigeht ($p_2$); in einem gewissem Momente werden die beiden Kehrpunkte $R_1$ und $R_4$ einander in der Mitte der Figur in $R$ begegnen ($p_3$) und wird sich der Flüssigkeitszweig demzufolge von dem labilen Zweige abscheiden. Die beiden stabilen Zweige schneiden sich in zwei Punkten und es sind zwei Doppelberührungslinien zu ziehen, welche zwei Paare von koexistierenden Phasen liefern; bei weiterer Druckerhöhung nähern sich die vier Punkte $T_1\,T_2\,T_3$ und $T_4$ und fallen zuletzt in einen einzigen Punkt zusammen (Max. $p_4$): in diesem Momente berühren sich die beiden Zweige und der Druck ist der Maximumdruck bei der gewählten Temperatur. Bei noch höheren Drucken ist der Dampfzweig ganz metastabil; er vereinigt sich mit dem labilen Zweige, indem zwei Kehrpunkte bei $x = 0$ und $x = 1$ zum Vorschein kommen ($p_5$), und zuletzt wird alles, der Flüssigkeitszweig ausgenommen, verschwunden sein.



Figur 77.

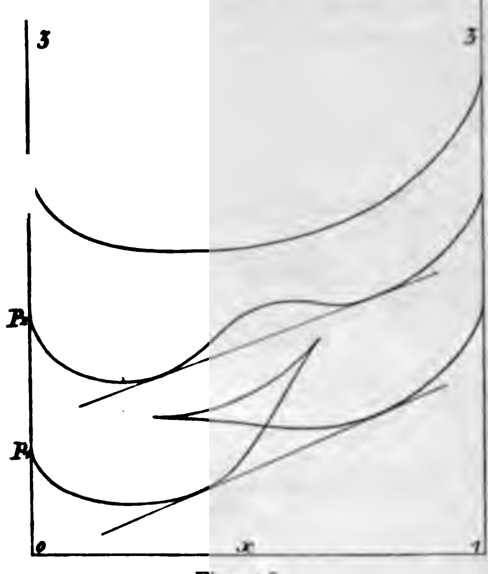
Ähnliches gilt für ein Minimum im Dampfdrucke: wir wollen darauf nicht weiter eingehen.

**Zwei Flüssigkeiten.** Wenn die Flüssigkeiten nicht in allen Verhältnissen mischbar sind, so sind die Verhältnisse noch etwas verwickelter. Die Flüssigkeitsgrenzkurve weist dann eine eigene Einbuchtung auf, und dieselbe kann bei Druckerhöhung zum Vorschein kommen: das Dreiphasengleichgewicht ist offenbar durch eine Tangente mit drei Berührungspunkten charakterisiert. Von der Darstellung der verschiedenen möglichen Kombinationen sehen wir aber der Kürze wegen hier ab.

### Änderung der Temperatur: kritisches Gebiet.

Denken wir uns den Druck konstant und die Temperatur allmählich geändert, so finden ähnliche Änderungen in den Kurven statt, wie bei isothermer Erhöhung; da $\frac{\partial \zeta}{\partial t} = -\eta$, so müssen die Kurven sich bei Temperatur-

erniedrigung erheben, und es ist die Bewegung des Dampfzweiges wieder die schnellere, weil die Entropie für den Dampf den größeren Wert aufweist. Es fragt sich nun, wie die Kurve sich transformiert, wenn man in die kritische Gegend gelangt; wir behandeln das Problem wieder am besten, indem wir eine bestimmte Temperatur in der kritischen Gegend wählen und bei dieser Temperatur den Druck allmählich erhöht denken.




Figur 78.

Wir betrachten zuerst den Fall ohne Maximum oder Minimum im Dampfdruck oder in der kritischen Temperatur; es sei nun eine Temperatur zwischen den kritischen Temperaturen der beiden Bestandteile gewählt und der Druck allmählich von einem kleinen Werte ausgehend erhöht (Figur 78). An der einen Seite der Figur erscheint der labil-metastabile Teil, wie oben beschrieben (Figur 76), bis Zustände, wie diejenige der Kurve $p_1$, erreicht sind: wenn der Druck nun dem kritischen nahe kommt, so zieht sich der labile Teil der Kurve zusammen und dieselbe transformiert sich zu der Gestalt der Kurve $p_2$ in der Figur 78. Der labile Teil ist noch nicht verschwunden, aber die Kurve hat eine viel weniger komplizierte Form mit einer einfachen Einbuchtung erhalten; bei noch etwas höherem Drucke verschwindet der labile Teil in leicht ersichtlicher Weise und die Kurve wird dann ihrem ganzen Verlaufe nach konvex und deshalb stabil ($p_3$).

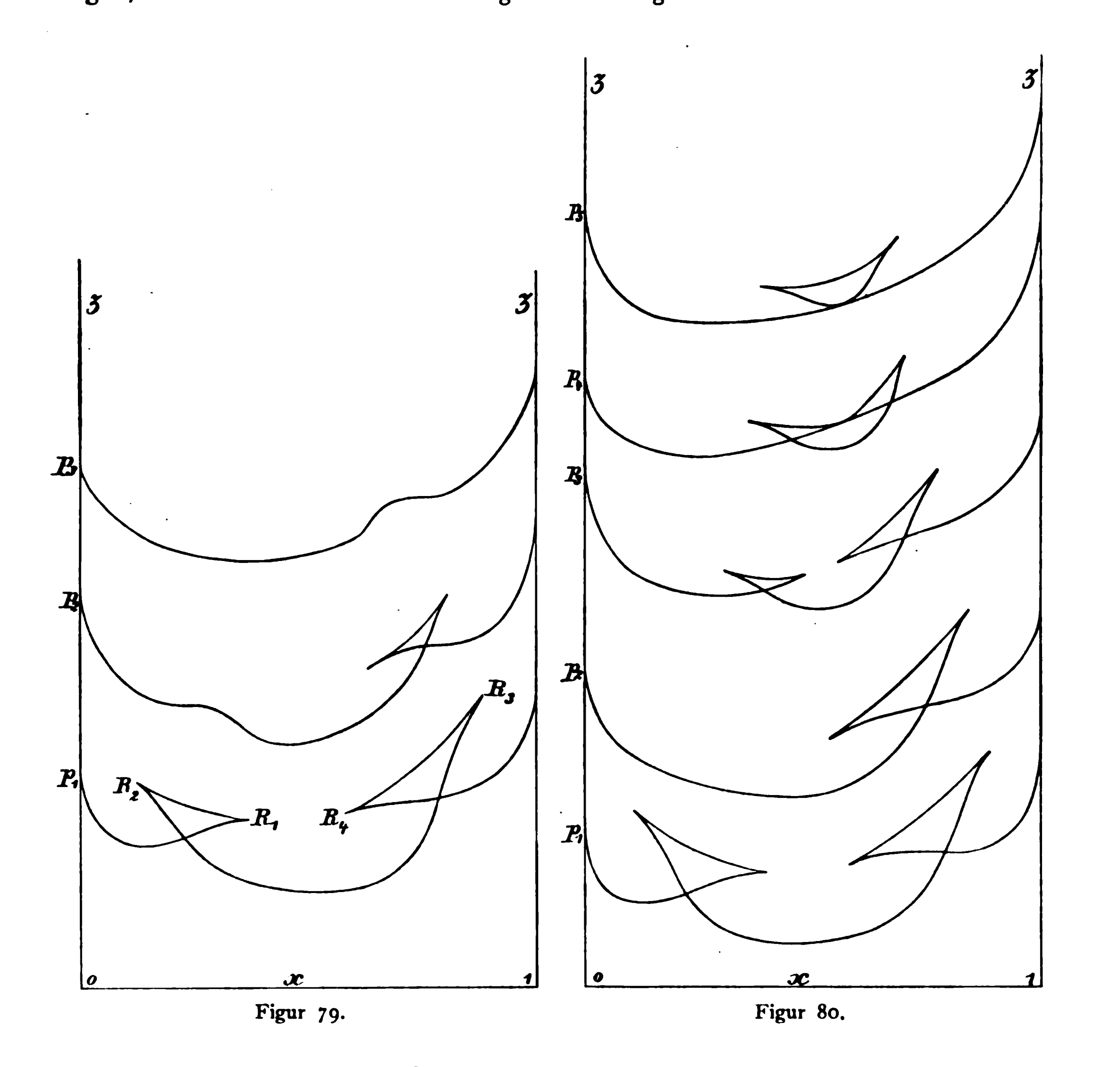
## Gemische mit Maximumdruck.

Findet sich ein Maximum im Dampfdrucke vor, so besteht auch gewöhnlich eine minimale kritische Temperatur, und wir wollen denn auch diesen Fall hier untersuchen. Wir nehmen nach früheren Betrachtungen als bekannt an, daß in diesem Falle die $vx$-Grenzkurve sich irgendwo in der Mitte spaltet und daß das Maximum bei etwas höherer Temperatur von der Grenzkurve verschwindet. Es soll also zwischen denjenigen Temperaturen, wo das Maximum noch da ist, und denjenigen, wo dasselbe verschwunden ist, unterschieden werden.

Betrachten wir zuerst den Fall, wo das Maximum verschwunden ist und daher auf beiden Hälften der Grenzkurve der kritische Punkt in normaler Lage sich befindet, d. h. der $x$-Achse zugekehrt ist und also retrograde Kondensation erster Art bestehen wird. Bei niedrigen Drucken sind die Transformationen denjenigen der Figur 77 ähnlich, aber weil die Grenzkurve in zwei Hälften geteilt ist, so bleibt der labile Teil der ζ-Kurve auch gespalten und die zwei Kehrpunkte $R_1$ und $R_4$ vereinigen sich nicht. Die beiden labilen Teile der Kurve werden nun bei weiterer Erhöhung des Druckes nacheinander in der durch die Kurven der Figur 79 angedeuteten Weise sich transformieren und verschwinden, gerade wie in Figur 78, und bei noch höheren Drucken sind nur noch stabile Zustände übrig geblieben.

Nehmen wir zweitens die Temperatur etwas niedriger, wo der Maximumdampfdruck sich noch auf der einen Hälfte der Grenzkurve vorfindet, dieselbe

aber schon gespalten ist: die beiden labilen Stücke der ζ-Kurve sind dann anfangs wieder getrennt (Figur 80, $p_1$); bei Druckerhöhung wird der kritische Druck des einen kritischen Punktes zunächst erreicht werden und deshalb die eine labile Kurve, immer in der angegebenen Weise, zum Verschwinden kommen ($p_2$). Der Druck steigt weiter, bis der Druck im kritischen Punkte der zweiten Hälfte der Grenzkurve erreicht ist: dieser Punkt ist nämlich, wie sich früher ergab, in der von der $x$-Achse abgekehrten Lage und ist deshalb ein Punkt



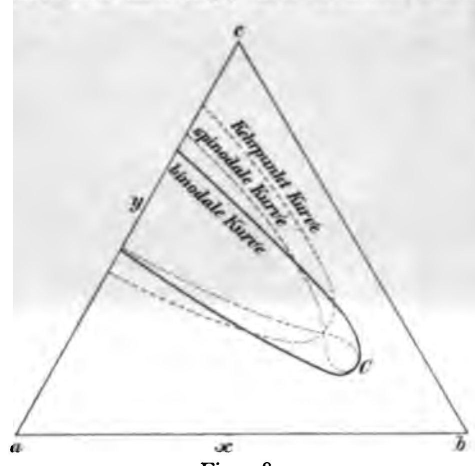

Figur 79. Figur 80.

kleinsten Druckes auf der Grenzkurve. Es bildet sich in diesem Momente an der ζ-Kurve eine neue Einbuchtung ($p_3$), welche nach einiger Zeit auch wieder die kompliziertere Gestalt annimmt, und die Kurve sieht wieder wie vorher aus; die weiteren Transformationen sind aus der Figur zu ersehen: die labilen Teile vereinigen sich in der angegeben Weise und der Dampfzweig bildet, wie es auch bei niedrigen Temperaturen der Fall war (Figur 77), mit dem labilen Zweige eine geschlossene Kurve, welche die Flüssigkeitskurve in zwei Punkten durchschneidet und sich allmählich erhebt, bis der maximale Druck selbst erreicht ist, wo die Kurven einander berühren: endlich verschwindet die Kurve, wie bei niedriger Temperatur, oberhalb des Flüssigkeitszweiges.

Mit dem obigen sind die möglichen Transformationen der $\zeta$-Kurven wohl genügend behandelt und wir können also jetzt zur Besprechung der Eigenschaften der $\zeta$-Fläche für ein ternäres Gemisch schreiten.

## Nähere Betrachtung der $\zeta$-Fläche.

Die $\zeta$-Fläche besteht offenbar im allgemeinen aus drei Blättern, einem Dampfblatte, einem Flüssigkeitsblatte und einem labilen Blatte. Bei kleinem Drucke liegt das Dampfblatt ganz unterhalb des Flüssigkeitsblattes, wie hoch die Temperatur auch sein mag; bei höherem Drucke können die beiden Blätter einander durchschneiden: es besteht dann in der Fläche eine Art von Falte, deren Aussehen in verschiedenen Fällen aus dem Durchschnitte mit den Koordinatenebenen zu ersehen ist. Es wird dann eine Doppelberührungsebene möglich sein, welche die möglichen koexistierenden Phasen zu erkennen gibt, wie schon bewiesen wurde (p. 210); diese Ebene beschreibt auf der Fläche eine doppelte Kurve, welche wieder als konnodale oder binodale Kurve zu bezeichnen ist. Im labilen Teile hat die Falte einen etwas verwickelten Charakter: es gibt wieder eine spinodale Kurve, wo $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\partial y}\right)^2$ und also die Grenze zwischen stabil und labil liegt, aber überdies schneiden die zwei Blätter sich im metastabilen Teile der Fläche in einer Kurve, welche sich zwischen den beiden Ästen der spinodalen und zwischen denjenigen der konnodalen Kurve befindet. Außerdem besitzt die Fläche noch im labilen Teile zwei Kehrpunktkurven, welche den Kehrpunkten $R_1$ und $R_2$ in den $\zeta$-Figuren entsprechen. Alle diese Kurven können auf die Grundfläche im $xy$-Dreiecke projiziert werden (Figur 81): die konnodale Kurve gibt dann die schon besprochenen Grenzkurven, zwischen deren Ästen sich die Projektion der Schnittkurve der beiden Flächen befindet, aber infolge der Gestalt der Falte können die Projektionen der spinodalen und Kehrpunktkurven außerhalb der Grenzkurve zu liegen kommen. Nur in der unmittelbaren Nähe eines kritischen Punktes verschwinden die erwähnten Komplikationen der Falte, wie sich wieder unmittelbar aus unseren bezüglichen Betrachtungen über die Kurve in den Seitenflächen ersehen läßt (p. 214); dort ist die Schnittlinie der beiden Blätter verschwunden, wie auch die Kehrpunktkurve, und nimmt daher die spinodale Kurve die normale einfache Stellung zwischen den Ästen der konnodalen Kurve ein; die Figur 81 stellt die Projektion des kritischen Endes einer Falte in der $\zeta$-Fläche dar: im kritischen Punkte berühren sich die konnodalen und spinodalen Kurven in normaler Weise, und wir können daraus auf den wichtigen Satz schließen, daß die kritischen Erscheinungen bei ternären Gemischen sich von denjenigen bei binären Gemischen nicht unterscheiden.



Figur 81.

## Kritische Kurven.

Die in der Figur gezeichnete konnodale Kurve gilt nur bei einem bestimmten Drucke: bei Änderung des Druckes wird sich die Kurve, wie immer der Fall ist, allmählich fortbewegen und der kritische Punkt wird bei dieser

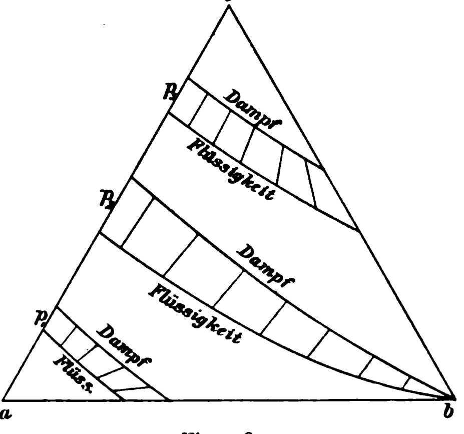
Bewegung eine kritische Kurve beschreiben, welche alle diejenigen Punkte für die Gehalte aller solcher Mischungen enthält, welche bei der gewählten Temperatur den kritischen Zustand annehmen können. Diese Kurve fällt nicht mit der umhüllenden Kurve der sich bewegenden konnodalen Kurve zusammen: die umhüllende Kurve gibt nämlich die Grenze der Gemische an, welche sich bei der gegebenen Temperatur noch in zwei Phasen spalten können, und wir sahen schon bei binären Gemischen, daß die beiden Bedingungen nicht zusammenfallen; die kritische Kurve entspricht nämlich offenbar dem „ersten" kritischen Punkte, die umhüllende Kurve dagegen dem „zweiten" kritischen Punkte bei binären Gemischen; wir dürfen daraus denn auch schließen, daß diejenigen Gemische, welche zwischen den beiden Kurven liegen, bei der gewählten Temperatur retrograde Kondensation zeigen müssen. Die Art dieser retrograden Kondensation hängt wieder davon ab, ob der zweite kritische Punkt auf dem Dampfaste der Grenzkurve liegt oder auf dem Flüssigkeitsaste, und kann in jedem bestimmten Falle leicht vorausgesagt werden. Weiter unten wollen wir die Lage des kritischen Gebietes in einigen besonderen Fällen durch Figuren wiedergeben. Bemerken wollen wir noch, daß die umhüllende oder „zweite" kritische Kurve zugleich die Projektion der äußersten Grenze der früher erwähnten $vxy$($t$ konstant)- und $pxy$($t$ konstant)-Grenzflächen bilden muß.

Es könnten auch die kritischen Punkte für verschiedene Temperaturen bei konstantem Drucke zu einer kritischen Kurve kombiniert werden; die zugehörige „zweite" kritische Kurve entspricht der Grenze der früher erwähnten $txy$($p$ konstant)-Grenzfläche.

Wir wollen noch einmal darauf hinweisen, daß die kritischen Punkte ternärer Gemische nicht durch eine Kurve in der $pt$-Figur dargestellt werden können: bei bestimmter Temperatur gibt es noch eine Reihe kritischer Punkte, jeder mit seinem eigenen Drucke.

## Darstellung von speziellen Fällen.

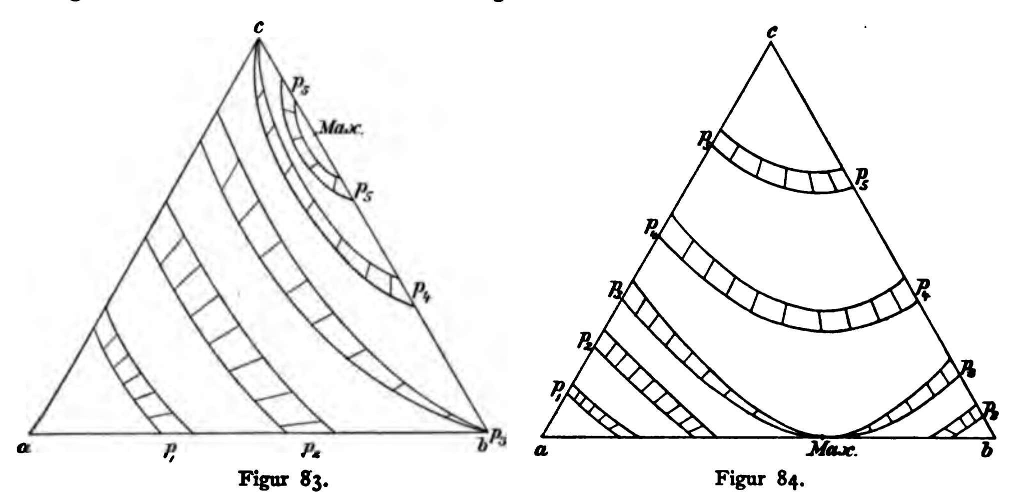
Es sollen jetzt einige typische Fälle mittels des $xy$-Diagramms dargestellt werden, zunächst bei Temperaturen in einiger Entfernung unterhalb des kritischen Gebietes. Der einfachste Fall ist der, wo kein Maximumdampfdruck vorkommt. Es seien die Komponenten $a$, $b$ und $c$ beispielsweise derart gewählt, daß die Dampfdrucke $p_a$, $p_b$ und $p_c$ der Ungleichheit $p_a < p_b < p_c$ genügen. Bei einem Drucke, der kleiner ist als $p_a$, liegt die Dampffläche dann ganz unterhalb der Flüssigkeitsfläche und sind nur Dampfphasen möglich. Erhöhen wir jetzt den Druck, so erhebt sich erstere Fläche am schnellsten und es erscheint beim Drucke $p_a$, im Punkte $a$ eine Falte auf der Fläche, deren konnodale Kurve, auf die $xy$-Ebene projiziert, in Figur 82 bei $p_1$ angegeben ist; der Dampfast derselben ist offenbar weiter von $a$ entfernt als der Flüssigkeitsast; der Teil des Dreieckes zwischen $a$ und dem Flüssigkeitsaste enthält die homogenen flüssigen Phasen und kann deshalb als das Flüssigkeitsgebiet bezeichnet werden; das Dampfgebiet liegt jenseits der Dampfkurve: die Gemische, welche zwischen den beiden Kurven liegen, sind nicht dauernd homogen zu realisieren; dieselben



Figur 82.

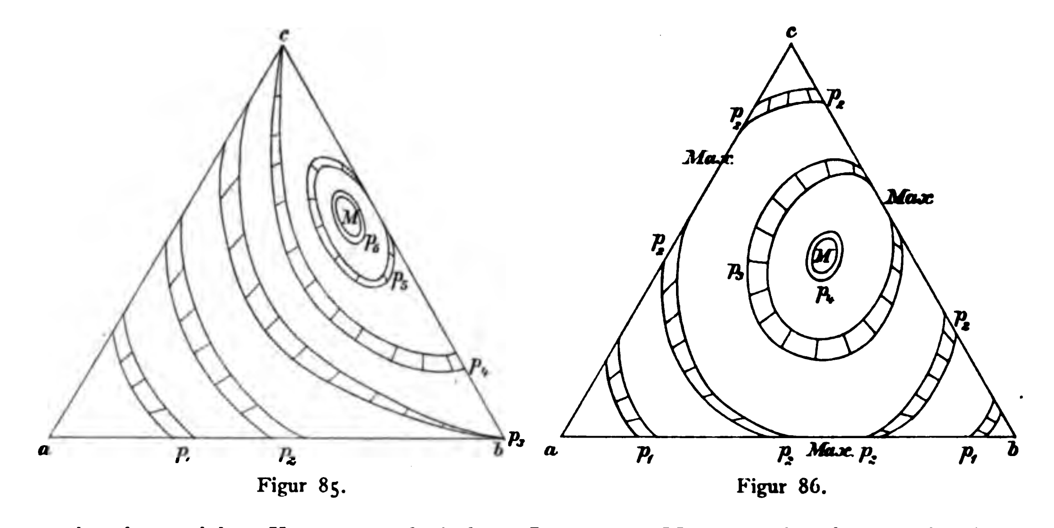
realisieren; die Falte in der Fläche hat jetzt eine entsprechende geänderte Gestalt und verschwindet bei Druckerhöhung jetzt bei $M$ anstatt bei $c$; eine ausführlichere Besprechung ist wohl überflüssig.

Figur 84 stellt den Fall dar, wo zwischen den niedrigsten Drucken ein Maximum besteht und also die Ungleichheit $p_a < p_b < p_m < p_c$ gilt: auch diese Figur braucht keine weitere Erläuterung.




Figur 83. Figur 84.

Es kommt auch der Fall vor, wo sich ein Maximumdruck in der Mitte des Dreieckes entwickelt: es muß sich dann die Grenzkurve schließlich von den drei Achsen loslösen; die Schnittkurve der beiden Blätter der $\zeta$-Fläche bildet dann eine geschlossene Kurve, welche sich bei Druckerhöhung in allen Richtungen zusammenzieht und endlich beim Maximumdrucke zugleich mit den beiden Zweigen



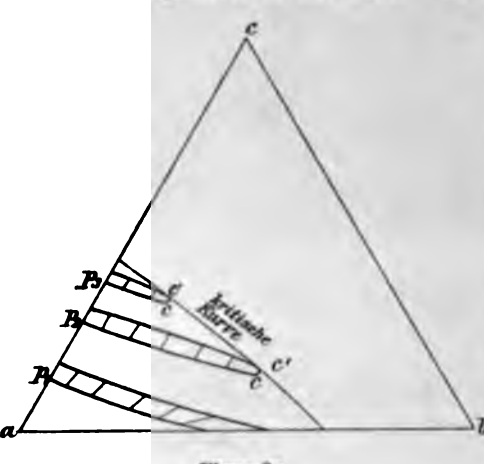

Figur 85. Figur 86.

der konnodalen Kurve verschwindet. In diesem Momente berühren sich die beiden Blätter im Maximumpunkte. Eine genaue Betrachtung der Figur lehrt, daß sich dieser Fall nur dann darbieten kann, falls sich zwischen den beiden höchsten Dampfdrucken für die entsprechenden binären Gemische ein maximaler Druck vorfindet, wie in der Figur 85; aber es können auch zwei und sogar drei Maxima auftreten: letzterer Fall ist in der Figur 86 wiedergegeben.

Ähnliches gilt für einen Minimumdampfdruck, wir gehen darauf aber nicht ein.

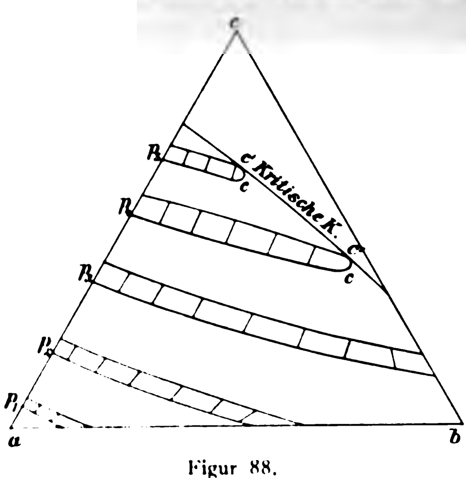
## Kritische Kurven.

Bei höheren Temperaturen können kritische Zustände auftreten: die beiden Zweige einer konnodalen Kurve nähern sich dann und kommen in der oben schon betrachteten Weise zusammen. Es kann sich bei allmählicher Druckerhöhung die konnodale Kurve wieder entweder von einer Achse loslösen oder sie spaltet sich irgendwo in der Mitte. In den nachfolgenden Figuren sind einige spezielle typische Fälle wiedergegeben.




Figur 87.

In der Figur 87 ist angenommen, daß die binären Gemische keine besonderen Maxima oder Minima aufweisen. Es genügen dort die kritischen Temperaturen der Ungleichheit $T_a > T_b > T_c$ und die Temperatur ist zwischen $T_a$ und $T_b$ gewählt. Es löst sich in diesem Falle die konnodale Kurve bei gewissem Druck von der $ab$-Achse und zieht sich dann nach der $ac$-Achse zurück; die umhüllende Kurve teilt das Dreieck in zwei Hälften: diejenigen Gemische, welche jenseits dieser Kurve liegen, sind bei der gewählten Temperatur oberhalb ihrer kritischen Punkte. Die eigentliche kritische Kurve ist nicht hinzugefügt worden. Die Gemische haben alle retrograde Kondensation der ersten Art. Figur 88 bezieht sich auf die nämlichen Gemische bei einer Temperatur zwischen den kritischen Temperaturen der zweiten und dritten Komponente.



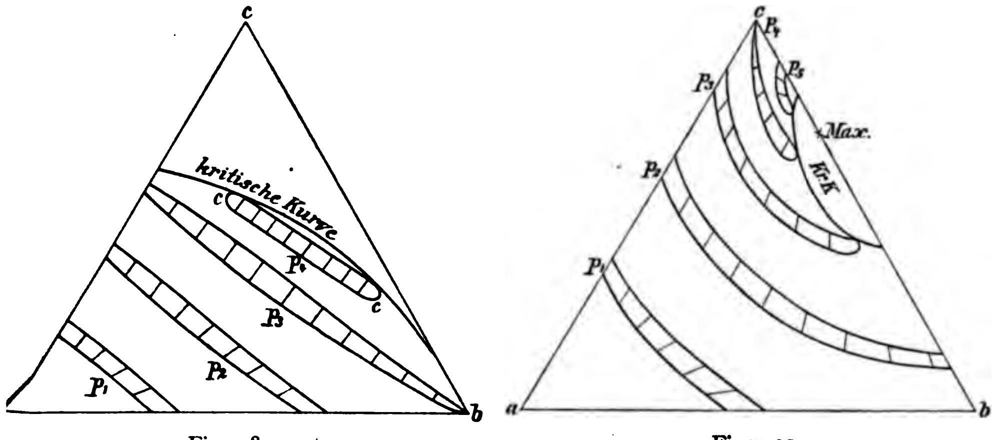

Figur 88.

Da ternäre Gemische gerade wie binäre die Neigung zur Bildung eines maximalen kritischen Druckes haben werden, so wird die kritische Kurve die Lage der Figur 89 haben können. Die Grenzkurve löst sich dann bei Druckerhöhung an beiden Seiten von den Achsen los und zieht sich weiter zusammen.

Genau wie bei binären Gemischen wird ein Minimum in den kritischen Temperaturen vorkommen. können und dasselbe wird auch hier gewöhnlich mit einem Maximum im Dampfdruck kombiniert sein; es muß dann aber, wie sich oben ergab, wenigstens ein Maximum in den binären Kombinationen vorkommen; Wir wollen also dementsprechend hier einen Maximumdampfdruck auf der $bc$-Achse annehmen und noch die kritischen Kurven für zwei verschiedene Temperaturen zeichnen. Die Figur 90 gilt für eine Temperatur gerade unterhalb der kritischen Temperatur der dritten Substanz $c$, aber noch oberhalb der kritischen Temperatur für das Maximumgemisch (vergl. Figur 79 [1]). Die Figur 91 bezieht sich auf eine Tempe-

[1] Die in den Figuren 79 und 90 angenommenen Fälle unterscheiden sich in der Hinsicht, daß im ersteren der Dampfdruck der Substanz $c$ niedriger ist als der kritische Druck von $b$, im letzteren dagegen höher.

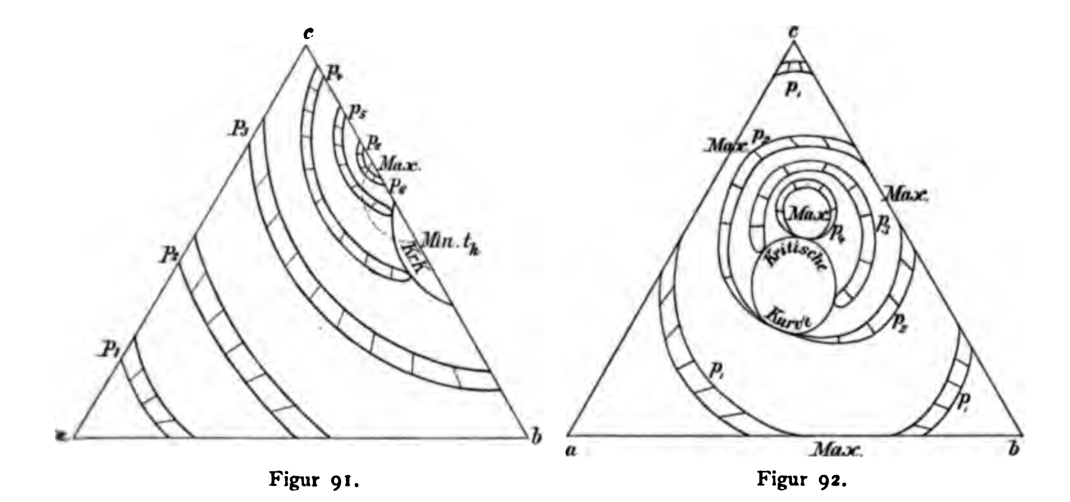
ratur, welche niedriger ist als die kritische Temperatur des Maximumgemisches: auf der *bc*-Achse hat man dann den Zustand, der früher durch die Kurven der Figur 80 dargestellt wurde. Bei noch niedrigerer Temperatur zieht sich die kritische Kurve auf den Punkt zusammen, wo das Gemisch minimaler kritischer




Figur 89. Figur 90.

Temperatur liegt. Nach der Figur haben die Gemische zwischen Max. und Min., wie auch eine diesen Punkten anliegende Gruppe von Gemischen im Dreiecke, retrograde Kondensation zweiter Art.

Die kritischen Kurven könnten auch als geschlossene Kurven irgendwo in der Mitte des Dreieckes auftreten. Ein solcher Fall, wieder mit einem Maximum




Figur 91. Figur 92.

kombiniert, ist in der Figur 92 wiedergegeben; die relative Lage der beiden kritischen Punkte auf den konnodalen Kurven, welche die kritische Kurve an der dem Maximum zugekehrten Seite berühren, ist, wie die Figur sehen läßt, derart, daß der Berührungspunkt, d. h. der zweite kritische Punkt, auf den Flüssigkeitsast der konnodalen Kurve fällt, und es wird also für eine bestimmte Gruppe von Gemischen retrograde Kondensation zweiter Art auftreten müssen, genau wie oben in der Nähe des dort auf der *bc*-Achse angenommenen Maximums.

Aus der thermodynamischen Formel zwischen $dp$, $dt$, $dx_1$, $dy_1$ läßt sich

ine Gleichung für den kritischen Punkt herleiten. Setzt man nämlich $dt = 0$ nd $dp = 0$, so ergibt sich für das Verhältnis zwischen $dx_1$ und $dy_1$ auf einer enzkurve

$$
x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1}\Big\} dx_1 + \Big\{(x_2 - x_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1} + (y_2 - y_1)\frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial y_1^2}\Big\} dy_1 = 0.
$$

kritischen Punkte darf $x_2 - x_1 = dx_1$ und $y_2 - y_1 = dy_1$ gesetzt werden. e Gleichung reduziert sich dann auf eine quadratische, woraus sich, wegen der edingung $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}\right)^2 = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\,\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}$, welche im kritischen Punkte als einem Punkte er spinodalen Kurve gilt, die Gleichung

$$
\frac{dy}{dx} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}}{\dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}}{\dfrac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}}
$$

ergibt.

Wir wollen auf das Problem nicht weiter eingehen, da noch keine experimentellen Untersuchungen über diese Erscheinungen vorliegen: theoretische Betrachtungen, wie die obigen, sind aber darum von großer Wichtigkeit, weil ohne dieselben eine sachgemäße Wahl von Substanzen und die Deutung der Beobachtungsdaten gar nicht möglich wären. Das Problem ist jetzt so weit ausgearbeitet, daß es für experimentelle Bearbeitung vollständig bereit liegt.[1]

## Für die Dampfphase gelten die Gasgesetze.[2]

Der Ausdruck für das thermodynamische Potetial $\zeta$ vereinfacht sich, wie bei binären Gemischen, wenn die Dampfphase als ein ideales Gas betrachtet werden darf; schreiben wir der Einfachheit halber für $pv - \int p dv$, wie früher, $Rt\mu$, so ist nach p. 210:

$$
\zeta = Rt\{\mu + (1 - x - y)\log(1 - x - y) + x \log x + y \log y\} + Px + Qy + S
$$

und daraus:

$$
\frac{\partial \zeta}{\partial x} = Rt\left\{\frac{\partial \mu}{\partial x} + \log\frac{x}{1 - x - y}\right\} + P, \qquad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = Rt\left\{\frac{\partial \mu}{\partial y} + \log\frac{y}{1 - x - y}\right\} + Q,
$$

$$
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} = Rt\left\{\frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} + \frac{1 - y}{x(1 - x - y)}\right\} \qquad \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} = Rt\left\{\frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial y} + \frac{1}{(1 - x - y)}\right\}
$$

$$
\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} = Rt\left\{\frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2} + \frac{1 - x}{y(1 - x - y)}\right\}.
$$

Für den Dampf können nun $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ und $\frac{\partial \mu}{\partial y}$ vernachlässigt werden, gerade wie früher $\frac{\partial \mu}{\partial x}$, da $\mu_2 = \frac{1}{Rt}\{Rt - Rt \log v_2\} = 1 + \log\frac{p}{Rt}$. Die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen (p. 208) reduzieren sich jetzt auf:

$$
\frac{x_2}{1 - x_2 - y_2} = \frac{x_1}{1 - x_1 - y_1}\, e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}}, \qquad \frac{y_2}{1 - x_2 - y_2} = \frac{y_1}{1 - x_1 - y_1}\, e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial y_1}}.
$$

$$
\log(1 - x_2 - y_2) + \log\frac{p}{Rt} + 1 = \log(1 - x_1 - y_1) + \mu_1 - x_1\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial \mu_1}{\partial y_1},
$$

[1] F. A. H. Schreinemakers, Arch. Néerl. (2) 6. p. 170. 1901. — [2] J. D. van der Waals, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. Mai 1902. p. 94 ff.

woraus sich durch Elimination von $x_2$ und $y_2$ folgende Beziehung herleiten läßt:

$$\log \frac{p}{Rt} = \log\left\{1 + x_1\left(e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}} - 1\right) + y_1\left(e^{\frac{\partial \mu_1}{\partial y_1}} - 1\right)\right\} + \mu_1 - x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - y_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial y_1} - 1.$$

Diese Gleichungen sind den früher für binäre Gemische angewandten vollkommen analog. Die letztere Gleichung hätte auch durch Integration der Differentialgleichung zwischen $p$, $x_1$ und $y_1$ bewiesen werden können: sie drückt den Zusammenhang zwischen Druck und Zusammensetzung aus und ist daher als die Gleichung des Flüssigkeitsblattes der $pxy$-Grenzfläche anzusehen: setzt man $p$ gleich einem bestimmten konstanten Werte, so ergibt sich die Gleichung des Flüssigkeitsastes einer Grenzkurve in der $xy$-Figur.

Die entsprechende Gleichung für den Dampfast dieser Kurve wäre durch Elimination von $x_1$ und $y_1$ oder mittels der Differentialgleichung zwischen $p$, $x_2$ und $y_2$ herzuleiten, aber diese Berechungen können im allgemeinen Falle nicht ausgeführt werden.

## Besonderer Fall.

Eine erhebliche Vereinfachung wird durch die Annahme $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = k_1$, $\frac{\partial \mu_1}{\partial y_1} = k_2$ in den Gleichungen herbeigeführt: eine ähnliche Annahme wurde früher (p. 216) bei der Behandlung von binären Gemischen gemacht und für eine gewisse Klasse von Gemischen als gültig erwiesen; die analoge Annahme wird also auch wohl hier bisweilen gelten können, besonders bei Gemischen von Substanzen, welche paarweise gerade $px$-Kurven aufweisen.

Aus der genannten Hypothese folgt zunächst, daß

$$\mu_1 = \mu_0 + x_1 k_1 + y_1 k_2,$$

und es wird dann:

$$\log \frac{p}{Rt} = \log\{1 + x_1(e^{k_1} - 1) + y_1(e^{k_2} - 1)\} + \mu_0 - 1\ ,$$

oder auch:

$$p = Rte^{\mu_0 - 1}\{1 - x_1 - y_1 + x_1 e^{k_1} + y_1 e^{k_2}\}.$$

Für die Dampfdrucke der Komponenten ergibt sich dann:

$$p_a = Rte^{\mu_0 - 1}, \quad p_b = Rte^{\mu_0 - 1} e^{k_1}, \quad p_c = Rte^{\mu_0 - 1} e^{k_2},$$

und deshalb:

$$e^{k_1} = \frac{p_b}{p_a}, \qquad e^{k_2} = \frac{p_c}{p_a}.$$

Die obige Gleichung für den Dampfdruck läßt sich jetzt folgendermaßen schreiben:

$$p = p_a(1 - x_1 - y_1) + p_b x_1 + p_c y_1.$$

Auch die Gleichung des Dampfblattes kann in diesem Falle gefunden werden, indem die Größen $x_1$ und $y_1$ in $x_2$ und $y_2$ ausgedrückt und in die letztere Gleichung substituiert werden; es ergibt sich dann:

$$\frac{1}{p} = \frac{1 - x_2 - y_2}{p_a} + \frac{x_2}{p_b} + \frac{y_2}{p_c}.$$

Das Flüssigkeitsblatt der $pxy(t = \text{konstant})$-Grenzfläche ist also in diesem Falle eine Ebene, und sowohl die Dampf- wie die Flüssigkeitsäste der Grenzkurven in der $xy$-Figur sind gerade Linien.

## Zustandsgleichung. — Maxima und Minima.

Die einzige Anwendung der Zustandsgleichung, die wir hier machen wollen, ist die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen einem Maximum im Dampfdrucke und einem Minimum in der kritischen Temperatur oder umgekehrt. Setzen wir wieder

$$\left(p + \frac{a_{xy}}{v^2}\right)\left(v - b_{xy}\right) = Rt,$$

so wird

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = Rt \log \frac{x}{1-x-y} + \frac{Rt}{v-b}\frac{\partial b}{\partial x} - \frac{1}{v}\frac{\partial a}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial y} = Rt \log \frac{y}{1-x-y} + \frac{Rt}{v-b}\frac{\partial b}{\partial y} - \frac{1}{v}\frac{\partial a}{\partial y}.$$

Betrachten wir jetzt den Fall, wo in der Mitte des Dreieckes irgendwo ein Maximum in den Dampfdrucken sich ausbildet, so muß dort nach den obigen $x_1 = x_2$ und $y_1 = y_2$ sein; die dritte Gleichgewichtsbedingung (p. 208) führt dann sogleich zur Bedingung $\zeta_1 = \zeta_2$, also wieder zu der bekannten für einheitliche Stoffe geltenden Beziehung. Die erste Bedingung dagegen reduziert sich, genau wie bei binären Gemischen (p. 113), auf:

$$\left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}\right)\frac{\partial b}{\partial x} = \frac{1}{a}\frac{\partial a}{\partial x},$$

und wenn die nämlichen Annäherungen wie dort zugelassen werden, auf:

$$\frac{\partial \frac{a}{b}}{\partial x} = 0.$$

Die zweite Gleichgewichtsbeziehung führt in ähnlicher Weise zur Gleichung:

$$\frac{\partial \frac{a}{b}}{\partial y} = 0.$$

Diese Gleichungen drücken die Tatsache aus, daß ein Gemisch mit maximalem Dampfdrucke bei niedriger Temperatur eine kleinste „einheitliche" kritische Temperatur besitzt: es wird dann auch gewöhnlich der wirklichen kritischen Temperatur die nämliche Eigenschaft zukommen. Die Bewegung des Maximums bei steigender Temperatur nach Gemischen von anderer Zusammensetzung hin kann auch wieder in analoger Weise wie früher mit den Werten von $a$ und $b$ in Verbindung gebracht werden. In der Figur 92 wurde schon das Zusammenvorkommen eines maximalen Dampfdruckes und einer minimalen kritischen Temperatur angenommen. Eine ähnliche Beziehung muß offenbar zwischen einem Minimum des Dampfdruckes und einer maximalen kritischen Temperatur bestehen.[1]

## Einfluß einer kleinen Menge einer dritten Substanz auf ein binäres Gemisch.[2]

Es sei der Gehalt eines binären Gemisches mit $x_0$ bezeichnet, d. h. es enthalte pro Mol des Gemisches $(1 - x_0)$ Mole der ersten Substanz $a$ und $x_0$ Mole der zweiten Substanz $b$; es werde nun eine kleine Menge einer dritten Sub-

[1] Vergl. für weitere Betrachtungen: J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. v. Wet. Amst. Sept. 1902. — [2] J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. v. Wet. Amsterdam. Juni 1902. p. 237 ff.; F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Physik. Chem. 38. p. 243. 1902.

stanz $c$ dem Gemische hinzugefügt, und es sei der Gehalt dann mit $x_1 y_1$ bezeichnet, d. h. das Gemisch enthalte jetzt pro Mol $(1 - x_1 - y_1)$ Mole von $a$, $x_1$ Mole von $b$ und $y_1$ Mole von $c$: $y_1$ ist eine kleine Größe. Da sich die Mengen von $a$ und $b$ nicht geändert haben, so muß offenbar

$$\frac{x_0}{1 - x_0} = \frac{x_1}{1 - x_1 - y_1} \quad \text{oder} \quad x_1 = x_0(1 - y_1).$$

In die Differentialgleichung zwischen $p$, $x_1$ und $y_1$ kann also $dx_1 = - x_0 dy_1$ substituiert werden; es ergibt sich dann zunächst:

$$\frac{v_{21}}{Rt}\frac{dp}{dy_1} = (x_2 - x_1)\left\{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1 \partial y_1} - x_0 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2} - \frac{x_0(1 - y_1)}{x_1(1 - x_1 - y_1)} + \frac{1}{1 - x_1 - y_1}\right\} +$$
$$+ (y_2 - y_1)\left\{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial y_1^2} - x_0 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1 \partial y_1} - \frac{x_0}{1 - x_1 - y_1} + \frac{1 - x_1}{y_1(1 - x_1 - y_1)}\right\}.$$

Da $y_1$ sehr klein angenommen wird, so kann diese Gleichung erheblich vereinfacht werden (vergl. p. 47): überdies reduziert sich der Wert von $v_{21}$ auf $Rt/p$ und die Gleichung nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = (x_2 - x_1)\left\{\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1 \partial y_1} - x_0 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right\} + \frac{y_2 - y_1}{y_1(1 - y_1)}.$$

Für die Dampfphase erhalten wir eine ähnliche Beziehung, aber in diesem Falle können noch die Differentialquotienten $\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x_2 \partial y_2}$ und $\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial x_2^2}$ ausgelassen werden; es ist daher

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_2} = \frac{y_2 - y_1}{y_2(1 - y_2)}.$$

Vergleicht man das Gesetz für die flüssige Phase mit dem analogen Gesetze für verdünnte Lösungen in einheitlichen Stoffen, so fällt die größere Einfachheit des letzteren ins Auge: es ist nämlich in diesem Falle (p. 144):

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = \frac{y_2 - y_1}{y_1(1 - y_1)},$$

d. h. der Dampfdruck nimmt durch den Zusatz der zweiten Substanz ab oder zu, je nachdem $y_1$ größer oder kleiner ist als $y_2$, d. h. je nachdem dieselbe sich in größerer Menge mit der Flüssigkeit oder mit dem Dampfe mischt.

Das nämliche Gesetz gilt augenscheinlich im allgemeinen bei Lösungen in binären Gemischen nicht, und der Druck kann also in beiden Fällen noch ab- oder zunehmen; nur in besonderen Fällen würde es noch gelten, nämlich erstens falls $x_2 = x_1$, d. h. falls das binäre Gemisch auf der $ab$-Achse einen größten Druck besitzt; zweitens verschwindet das erste Glied, falls für die ternären Gemische das Flüssigkeitsblatt der $pxy$-Fläche eine Ebene ist; es verschwinden dann nämlich nach dem obigen (p. 223) die beiden Differentialquotienten im ersten Gliede. Ist das genannte Blatt nur wenig gekrümmt, so wird die Änderung des Druckes noch vorwiegend durch das Zeichen des zweiten Gliedes bestimmt werden. Endlich kann das Gesetz noch annäherungsweise Gültigkeit haben, falls sowohl $x_2$ wie $x_1$ verschwindend klein sind, d. h. wenn man es mit einer verdünnten Lösung einer nicht oder wenig flüchtigen Substanz zu tun hat.

Im allgemeinen Falle hängt der Einfluß der zugefügten Substanz von der Größe $\mu$ ab, also von der Zustandsgleichung, und von der Natur der Beimengung: Versuche, um für diesen Einfluß allgemeinere Gesetze festzustellen, erscheinen also ganz aussichtslos.

Aus der Formel für die Dampfphase ersieht man, daß der Druck, als Funktion des Dampfgehaltes betrachtet, sich durch die Hinzufügung der dritten Substanz nicht ändert, falls $y_2 = y_1$, d. h. falls dieselbe sich in gleicher Menge in

die beiden Phasen verteilt; es braucht wohl kaum gesagt zu werden, daß aus der Gleichheit von $y_2$ und $y_1$ nicht auf die Gleichheit von $x_2$ und $x_1$ geschlossen werden darf: die Betrachtung der Verhältnisse in der $xy$-Figur wird das ohne weiteres klarmachen.

Die Aufstellung der Gleichungen, welche das Verhältnis zwischen den Änderungen der Zusammensetzung und denen des Siedepunktes ausdrücken, soll dem Leser überlassen werden.

## Löslichkeit eines Gases in Lösungen.

Das obige Ergebnis, nach welchem die einfachen Gesetze verdünnter Lösungen für Lösungen in binären Gemischen nicht gelten können, erklärt, warum man auf experimentellem Wege vergebens nach einfachen Gesetzmäßigkeiten gesucht hat. Man hat sich z. B. die Frage gestellt, wie die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit durch die Zufügung einer gelösten Substanz beeinflußt wird.[1] Wenden wir die obige Formel auf diesen Fall an und beziehen wir dabei $x$ auf das Gas, $y$ auf die gelöste Substanz und deshalb $(1 - x - y)$ auf die Flüssigkeit, so wird die Löslichkeit des Gases durch das Grenzverhältnis zwischen $x_1$ und $px_2$, welches auch für verdünnte Lösungen näherungsweise eine Konstante sein wird, auszudrücken sein. Die fragliche Änderung der Löslichkeit wird dann durch $\frac{d}{dy_1}\left(\frac{x_1}{px_2}\right)$ dargestellt. Wir nehmen an, daß die gelöste Substanz nicht verdampft, also $y_2 = 0$, und können überdies der Einfachheit halber $x_2 = 1$ setzen, da die Flüssigkeit nur einen geringen Dampfdruck besitzt. Da $\frac{dx_1}{dy_1} = -x_0$, so ergibt sich nach Vereinfachung:

$$\frac{d}{dy_1}\left(\frac{x_1}{p}\right) = -\frac{x_1(1-x_1)}{p}\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial x_1\,\partial y_1} - x_0\frac{\partial^2\mu}{\partial {x_1}^2}\right).$$

Diese angenähert richtige Formel läßt ersehen, daß die Löslichkeitsänderung eine spezifische Größe für die drei Substanzen ist; nach den Beobachtungen ist das Vorzeichen dieser Größe in allen untersuchten Fällen negativ, woraus ein positives Zeichen für $\frac{\partial^2\mu}{\partial x_1\,\partial y_1}$ hervorgeht. Untersuchungen mit nicht verdünnten Gemischen zweier Stoffe haben immer ein Minimum der Gaslöslichkeit bei einer mittleren Konzentration ergeben.

## Nur teilweise mischbare Flüssigkeiten.

### Flüssigkeitsgrenzkurve.

In Gemischen von drei Stoffen können auch wieder mehr als nur eine flüssige Phase auftreten: es muß dann in dem Flüssigkeitsblatte der $\zeta$-Fläche eine Falte bestehen. Während sich in binären Gemischen bei bestimmtem Drucke und bestimmter Temperatur nur zwei Flüssigkeiten von konstanter Zusammensetzung bilden können, wird in ternären Gemischen unter den nämlichen Bedingungen eine Reihe von Flüssigkeitspaaren zu verwirklichen sein: dieselben liegen auf der konnodalen Kurve der Flüssigkeitsfalte und ihre Projektion auf die $xy$-Ebene wird

[1] W. Ostwald, Lehrbuch II, 2, p. 967 ff.; J. Setchenow, Z. Physik. Chem. **4.** p. 117. 1889; P. Steiner, Dissertation, Straßburg; Wied. Ann. **52.** p. 275. 1894; V. Gordon, Z. Physik. Chem. **18.** p. 1. 1895; W. Roth, ib. **24.** p. 114. 1897; C. Bohr, Wied. Ann. **68.** p. 500. 1899; L. Braun, Z. Physik. Cem. **33.** p. 721; W. Knopp, ib. **48.** p. 97. 1904; G. Geffcken, ib. **49.** p. 257. 1904; für Löslichkeitsbeeinflussung bei anderen Lösungen vergl. H. Euler, ib. **31.** p. 360. 1899; **49.** p. 303. 1904; V. Rothmund, ib. **33.** p. 401. 1900; V. Rothmund und N. T. M. Wilsmore, ib. **40.** p. 611. 1902; W. Biltz, ib. **43.** p. 41. 1903; P. Bogdan, Ann. Sc. de Jassy. **2.** p. 302. 1903; G. Geffcken, l. c.; Fr. Hoffmann und K. Langbeck, Z. Physik. Chem. **51.** p. 385. 1905; für die Theorie vergl. W. Nernst, Theor. Chem. p. 445. 1898; Z. Physik. Chem. **38.** p. 487. 1901. und H. Jahn, ib. **41.** p. 257. 1902.

eine Flüssigkeitsgrenzkurve liefern. Diese Grenzkurve kann eine in sich selbst geschlossene Kurve sein mit zwei kritischen Punkten (Figur 93), oder es zeigt sich nur einer oder sogar keiner derselben im $xy$-Dreiecke, indem die Grenzkurve mit einer oder mehreren der Achsen zusammenhängt.

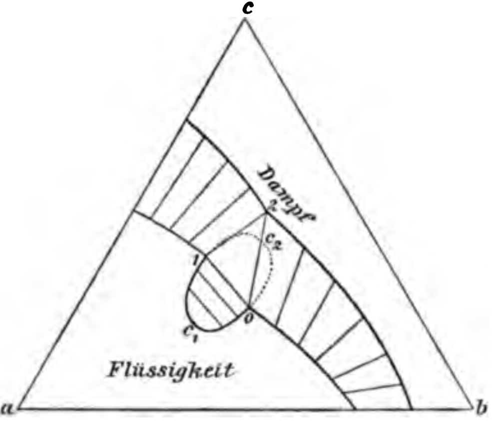
Bei isothermer Druckänderung wird sich die Grenzkurve, gerade wie die Dampfflüssigkeitskurve, in der $xy$-Ebene fortbewegen, aber wir dürfen wohl erwarten, daß der Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht der Flüssigkeiten äußerst gering sein wird, ausgenommen in der Nähe von kritischen Punkten: jedenfalls würde es unmöglich sein, in unseren Figuren die Verschiebung der Flüssigkeitsgrenzkurve durch Druckänderung zu zeigen.

Figur 93.

### Berührung mit der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve.

Es kommt nun darauf an, das Zusammentreffen dieser Grenzkurve mit der Dampfflüssigkeitskurve zu studieren. Die verschiedenen Möglichkeiten sind äußerst mannigfaltig und wir werden uns keine erschöpfende Behandlung erlauben können, zumal da wir doch jedenfalls für Bestätigungen durch das Experiment keinen Raum zur Verfügung haben.[1]

Die fragliche Erscheinung kann schon bei konstanter Temperatur durch bloße Änderung des Druckes hervorgerufen werden, da die Dampfflüssigkeitsgrenzkurven sich dabei rasch fortbewegen. Die Berührung kann noch in verschiedener Weise stattfinden. Denken wir uns das Flüssigkeitsblatt mit seiner Falte und den Doppelberührungsebenen anfangs oberhalb des Dampfblattes und deshalb alle flüssigen Gleichgewichte metastabil: es werde jetzt der Druck allmählich erhöht; dabei werden die beiden Blätter zur Durchschneidung gebracht werden. Dadurch entwickelt sich die früher betrachtete Grenzkurve, deren Flüssigkeitszweig bei bestimmtem Drucke mit der Flüssigkeitskurve in Berührung kommen wird (Figur 93). Bei etwas höherem Drucke wird die Flüssigkeitskurve teilweise stabil und werden sich die beiden Kurven dann schneiden müssen, d. h. es wird sich ein Dreiphasengleichgewicht auszubilden anfangen (Figur 94). Um die Bedingungen im Berührungspunkte aufzufinden, bemerken wir zunächst, daß dort der Druck ein Maximum oder Minimum sein wird: nähert sich nämlich der Zustand in umgekehrtem Sinne dem Berührungspunkte, so nähern sich die Schnittpunkte der beiden Kurven einander und fallen im Berührungspunkte zusammen; nun sind aber



Figur 94.

[1] Für die Arbeiten von SCHREINEMAKERS vergl. p. 205.

diese Punkte jedesmal Punkte gleichen Druckes und dort, wo dieselben zusammenkommen, muß also die Kurve gleichen Druckes die konnodalen Kurven berühren, d. h. der Druck ist ein Maximum oder Minimum. Wir dürfen daher in den Differentialgleichungen, welche das Gleichgewicht der drei Phasen bestimmen, $dp$ gleich Null setzen. Diese Gleichungen sind die nachfolgenden: die Indices 0 und 1 beziehen sich auf die beiden Flüssigkeiten, 2 auf den Dampf.

$$v_{10}dp - \eta_{10}dt - \left\{(x_1 - x_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_1 - y_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right\}dx_0 - \left\{(x_1 - x_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0} + (y_1 - y_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial y_0^2}\right\}dy_0 = 0,$$

$$v_{20}dp - \eta_{20}dt - \left\{(x_2 - x_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right\}dx_0 - \left\{(x_2 - x_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial y_0^2}\right\}dy_0 = 0.$$

Setzen wir zunächst $dt = 0$, eliminieren wir dann entweder $dx_0$ oder $dy_0$ aus diesen beiden Gleichungen und setzen wir $dp = 0$, so erhalten wir die fraglichen Bedingungen im Berührungspunkte der Falten. Wir wollen uns mit der Mitteilung des Resultates begnügen; dasselbe läßt sich folgenderweise schreiben:

$$\left\{(x_2 - x_0)(y_1 - y_0) - (x_1 - x_0)(y_2 - y_0)\right\}\left\{\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0^2}\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial y_0^2} - \left(\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right)^2\right\} = 0,$$

und es kann daher entweder

$$\frac{y_2 - y_0}{x_2 - x_0} = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0},$$

oder

$$\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0^2}\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial y_0^2} = \left(\frac{\partial^2\zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right)^2.$$

Im zweiten Falle hat man es offenbar mit einem kritischen Punkte zu tun: die Bedingung gilt nämlich in den Punkten der spinodalen Kurve (p. 216), und dieselbe berührt wie immer die konnodale Kurve im kritischen Punkte. Die Berührung des Flüssigkeitsastes der Dampfflüssigkeitsgrenzkurve mit der Flüssigkeitskurve findet dann in einem kritischen Punkte der letzteren statt (Fig. 93).

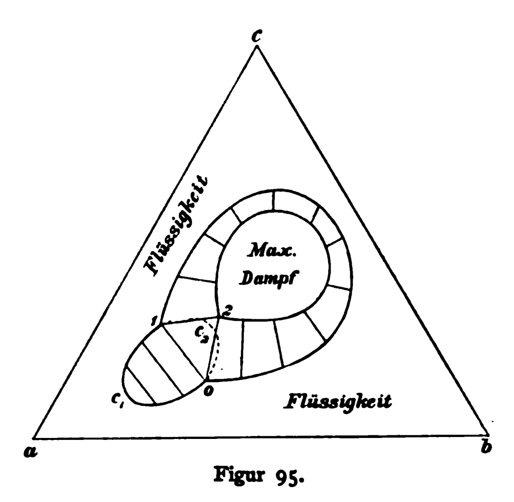
Die erstere Gleichung drückt aus, daß die Punkte für Dampfphase und die beiden flüssigen Phasen in dem $xy$-Dreiecke in einer geraden Linie liegen (Fig. 97). Hat also die fragliche Berührung nicht in einem kritischen Punkte stattgefunden, so muß die letztere Bedingung gelten.

Diese Gesetze gelten offenbar auch in dem Momente, wo die beiden Grenzkurven sich, fortgesetzter Druckerhöhung zufolge, wieder voneinander scheiden.

## Darstellung verschiedener Fälle.

In den Figuren ist angenommen worden, daß die Flüssigkeitsgrenzkurve geschlossen ist: der Leser kann sich Fälle, wo die Kurve mit einer oder mehr Achsen zusammenhängt, leicht selbst darstellen. In den Figuren 93—95 ist der Fall gedacht worden, wo beide Berührungen in den kritischen Punkten der Flüssigkeitskurve stattfinden: in Figur 94 und 95 ist ein Zustand bei einem zwischenliegenden Drucke dargestellt, wo also eine dreifache Berührung mit der Fläche besteht: die Berührungspunkte sind mit 0, 1 und 2 bezeichnet; 0 1 ist eine gerade Verbindungslinie zwischen zwei zusammengehörigen Punkten auf der Flüssigkeitsgrenzkurve, und letztere ist auch mit angegeben worden; $C_1$ und $C_2$

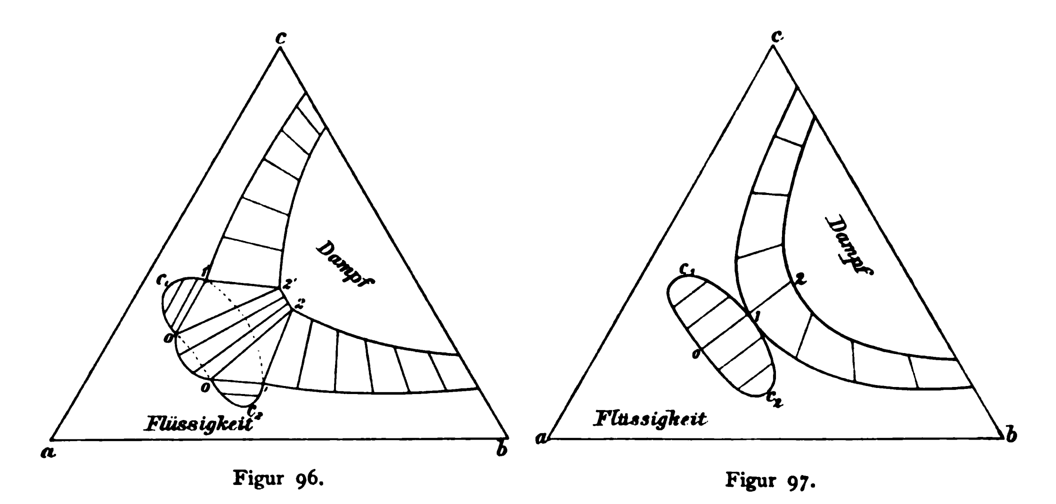
sind die kritischen Punkte auf derselben. Die Dampfflüssigkeitsgrenzkurve ist in den Figuren auch leicht zu erkennen: der Flüssigkeitsast derselben endigt in den Punkten 0 und 1, der Dampfast erfährt bei 2 eine plötzliche Richtungsänderung, aber die konnodalen Kurven könnten wieder kontinuierlich fortgesetzt werden, wie früher beim Dreiphasengleichgewichte in der $vx$-Figur für binäre Gemische; darauf gehen wir nicht wieder ein. Ein Teil der flüssigen Zustände, nämlich $0\, C_2\, 1$, ist nicht zu realisieren, da der entsprechende Teil der Fläche noch oberhalb der Dampffläche liegt. Der Leser wird auch leicht die Gebiete der homogenen flüssigen und dampfförmigen Zustände in den Figuren erkennen können.



Figur 95.

Behalten wir die allgemeinen Regeln über die Bewegung der Grenzkurven im Auge, so sehen wir, daß die erste Berührung der beiden Grenzkurven im Punkte $C_1$ stattgefunden haben muß und die letzte im Punkte $C_2$. Der Unterschied der beiden Figuren 94 und 95 besteht offenbar in der relativen Lage der Grenzkurven: in der Figur 94 ist angenommen worden, daß es keinen Maximumdampfdruck im Dreiecke gibt; in Figur 95 dagegen gibt es ein Maximum, und man kann auch leicht Fälle, wo es ein Minimum gibt, darstellen.

In der Figur 96 ist die erste Berührung eine ähnliche wie in den Figuren 93–95, aber die Erscheinung, kompliziert sich indem auch der zweite kritische Punkt $C_2$



Figur 96. Figur 97.

mit dem Flüssigkeitszweige der Grenzkurve in Berührung kommt; in der Figur ist der Zustand dargestellt, nachdem die beiden kritischen Punkte schon die Grenzkurve passiert haben: es gibt dann augenscheinlich bei jedem Drucke zwei Dreiphasengleichgewichte 0 1 2 und 0′ 1′ 2′; denkt man sich nun den Druck allmählich weiter erhöht, so nähern sich diese beiden Gleichgewichte in solcher Weise, daß in dem Momente, wo die geraden Verbindungslinien 0 2 und 0′ 2′

einander erreichen und zusammenfallen, auch die Phasen 1 und 1' in diese Gerade fallen (Figur 97): hier stellt sich nämlich der Fall ein, von dem oben die Rede war, daß die Grenzkurven einander nicht in einem kritischen Punkte, sondern anderswo berühren. Es ergibt sich hier eine nahe Analogie zwischen den angegebenen Erscheinungen und den möglichen Gleichgewichten zwischen zwei Substanzen in zwei Phasen: auch dort kamen zwei Arten von maximalen Punkten vor, die kritischen Punkte, wo die beiden Phasen identisch wurden, und die eigentlichen Maxima oder Minima, wo die Zusammensetzungen der Phasen gleich waren: an beiden Seiten eines solchen Punktes fand sich ein mögliches Gleichgewicht vor, während dagegen in Abwesenheit eines solchen Punktes bei jedem Drucke nur ein Gleichgewicht möglich war.

## Formeln.

Wenn es ein Maximum oder Minimum in dem oben angegebenen Sinne gibt, so läßt sich noch die Frage stellen, wie dasselbe sich bei Änderung der Temperatur verhalten wird: wir wollen uns mit der Angabe einer Beziehung zwischen Temperatur und Drucken begnügen. Dieselbe leitet sich wieder aus den obigen allgemeinen Differentialbeziehungen zwischen $p$, $t$, $x$, $y$ her, wenn man darin die Bedingung einführt, daß die Punkte für die drei Phasen in eine gerade Linie fallen. Wir können aber das Ergebnis wohl unmittelbar aus allgemeinen thermodynamischen Prinzipien voraussagen: dasselbe ist nämlich der entsprechenden Beziehung in einem Maximum bei zwei Komponenten völlig analog, nämlich:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{H}{V} = \frac{1}{t}\frac{W}{V},$$

wo $V$, $W$ und $H$ die Volum-, Wärme- und Entropieänderungen des Systemes darstellen, wenn bei konstanter Temperatur und bei konstantem Drucke eine beliebige Menge des Gemisches die einzige Umsetzung, deren das System fähig ist, erfährt. Bei zwei Komponenten besteht diese Umsetzung offenbar aus der Verflüssigung oder Verdampfung einer der beiden Phasen, bei drei Komponenten in drei Phasen besteht sie aus der Spaltung der Phase von zwischenliegender Zusammensetzung in die beiden anderen. Man kann sich die Beziehung zwischen $p$ und $t$ durch eine Maximumkurve im $pt$-Diagramm dargestellt denken. Auch könnten die Kurven, welche die drei Maximumphasen in der $xy$-Figur bei Temperaturänderung beschreiben, in derselben gezogen werden; die Phasen bleiben fortwährend in einer geraden Linie liegen. Die Kurven werden sich einander nähern müssen, wenn kritische Zustände erreicht werden, aber auf diesen Gegenstand können wir nicht eingehen.

### Kritische Kurven.

Es wurde früher hervorgehoben, daß die kritischen Zustände zwischen zwei Phasen in ternären Gemischen nicht durch eine Kurve in der $pt$-Figur dargestellt werden können; die kritische Bedingung vermindert die Variabilität eines Systems um einen Grad, und bei ternären, in zwei Phasen gespaltenen Gemischen bleibt also noch eine doppelte Variabilität übrig. Durch Hinzufügung einer weiteren Bedingung oder bei Betrachtung des Gleichgewichtes in drei, anstatt in zwei Phasen werden jedoch Verhältnisse geschaffen, welche durch eine einzige $pt$-Kurve wiedergegeben werden können. So können beispielsweise die kritischen Zustände zwischen den beiden Flüssigkeiten, in Gleichgewicht mit der Dampfphase, durch eine kritische Linie dargestellt werden. Die bezügliche Gleichung ergibt sich folgendermaßen.

Für das Dreiphasengleichgewicht gelten die Gleichungen von p. 228 zwischen den Phasen 1 und 0 und zwischen 2 und 0. In dieselben soll jetzt die Bedingung, daß 1 und 0 einen kritischen Punkt bilden, eingeführt werden: es gilt dann die Beziehung (p. 228):

$$\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} \frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial y_0^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_0 \partial y_0}\right)^2 = 0.$$

Eliminieren wir nun z. B. $dx_0$ aus den beiden Differentialgleichungen, so findet man leicht, daß der Koeffizient von $dy_0$ zugleich verschwindet, und es bleibt daher eine Beziehung zwischen $dp$ und $dt$, wie nach dem oben Gesagten zu erwarten war. Diese Beziehung lautet:

$$\left[v_{10}\left\{(x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right\} - v_{20}\left\{(x_1 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + (y_1 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right\}\right] dp = \left[\eta_{10}\left\{(x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right\} - \right.$$
$$\left. - \eta_{20}\left\{(x_1 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_1 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right\}\right] dt.$$

In diese Gleichung soll jetzt die Bedingung $x_0 = x_1$ und $y_0 = y_1$ eingeführt werden und dann der Grenzwert der Größe $\frac{dp}{dt}$ berechnet werden. Die hierzu erforderlichen Rechnungen sind etwas langweilig und wir teilen deshalb nur das Endergebnis hier mit. Man findet:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta_{20}\frac{\partial f}{\partial x} - \left[(x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right]\frac{\partial f}{\partial t}}{v_{20}\frac{\partial f}{\partial x} + \left[(x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right]\frac{\partial f}{\partial p}} =$$
$$= \frac{\eta_{20}\frac{\partial f}{\partial y} - \left[(x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial y_0^2}\right]\frac{\partial f}{\partial t}}{v_{20}\frac{\partial f}{\partial y} + \left[(x_2 - x_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0} + (y_2 - y_0)\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial y_0^2}\right]\frac{\partial f}{\partial p}},$$

**wo kürzehalber**

$$f = \frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0^2} \frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial y_0^2} - \left(\frac{\partial^2 \zeta_0}{\partial x_0 \partial y_0}\right)^2$$

geschrieben worden ist.[1]

Eine andere Art von kritischer Kurve wird erhalten, falls die Zustände, wo zwei kritische Punkte einander begegnen und also zwei Binodalkurven verschmelzen oder eine Binodalkurve verschwindet, zusammen dargestellt werden, wie ohne weiteres eingesehen werden kann: ein weiteres Eingehen auf diese Verhältnisse würde uns jedoch zu weit führen, und wir verweisen auf die zitierte Abhandlung von SCHREINEMAKERS.

## Löslichkeitsverminderung.[2]

Wir wollen hier noch einiger speziellen Grenzfälle Erwähnung tun, für welche man versucht hat, einfache Gesetze aufzustellen.

Es seien zwei Flüssigkeiten *a* und *b* gegeben, welche sich nur wenig lösen,

[1] F. A. H. SCHREINEMAKERS (Arch. Néerl (2) **6.** p. 182. 1901) hat eine allgemeinere und mathematisch elegantere Methode angewandt. — [2] W. NERNST, Z. Physik. Chem. **6.** p. 16. 1890.

es werde eine dritte Substanz $c$ hinzugefügt, welche sich nur in $a$, nicht rklich in $b$ auflöst. Nimmt man an, daß der Dampfdruck der Substanz rch diese Auflösung nach der einfachen Formel für verdünnte Lösungen

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dy_1} = \frac{y_2 - y_1}{y_1}$$

ler, da $y_2$ gleich Null ist,

$$dp = -p\,dy_1$$

rmindert wird, so muß dadurch die Konzentration von $a$ in $b$, entsprechend m HENRYschen Gesetze, in demselben Verhältnisse abnehmen, d. h. die der sten Flüssigkeit zugefügte Substanz vermindert die Löslichkeit der ersten in der zweiten Flüssigkeit proportional der gelösten Molekülzahl.

Daß die Ergebnisse der diesbezüglichen Experimente nur in roher Annäherung mit diesem Gesetze übereinstimmen, kann uns nach früheren Ausführungen (p. 225) nicht wundern: es kann nämlich die tatsächliche Druckverminderung erheblich von der oben angenommenen abweichen, um so mehr, je größer der Wert des vernachlässigten Gliedes in der genauen Gleichung für $\frac{dp}{dy_1}$ ist.

## Verteilung einer gelösten Substanz zwischen zwei ineinander wenig löslichen Flüssigkeiten.[1]

Für diesen Fall leitet man das einfache Gesetz ab, daß die Konzentrationen der gelösten Substanz in den beiden Flüssigkeiten einander proportional sind. Dieses Gesetz folgt unmittelbar aus der Überlegung, daß diese beiden Konzentrationen entsprechend dem HENRYschen Gesetze bei verdünnten Lösungen der Konzentration in der Dampfphase proportional sein müssen; etwaige Abweichungen von dem Gesetze können wieder auf den Einfluß der tatsächlich bestehenden gegenseitigen Lösung der beiden Flüssigkeiten, oder in speziellen Fällen auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

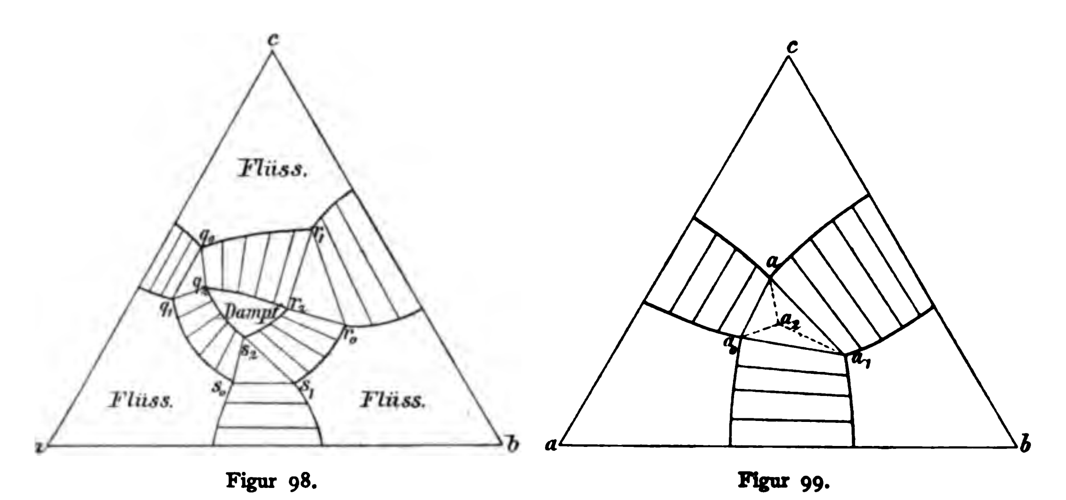
## Vier Phasen.

Das Flüssigkeitsblatt der $\zeta$-Fläche kann eine noch verwickeltere Gestalt mit mehr als einer Falte aufweisen, so daß drei Flüssigkeiten miteinander koexistieren können: bei geeignetem Drucke ist dann ein Gleichgewicht zwischen vier Phasen, drei Flüssigkeiten und dem Dampfe möglich.

Bei niedrigem Drucke ist das Dampfblatt niedriger als das Flüssigkeitsblatt und sind nur Dampfphasen zu realisieren: wird der Druck allmählich erhöht, so fängt die Durchschneidung der beiden Blätter an und der Flüssigkeitszweig der Dampfflüssigkeitskurve und die Flüssigkeitskurven können einander treffen: in der Figur 98 ist angenommen worden, daß alle drei Flüssigkeitskurven durchschnitten werden; es gibt dann drei Dreiphasengleichgewichte, $q_0 q_1 q_2$, $r_0 r_1 r_2$ und $s_0 s_1 s_2$, und sechs Zweiphasengleichgewichte. Durch weitere Erhöhung des Druckes schrumpft das Dampfgebiet zusammen und in dem Momente des Verschwindens findet sich das Vierphasengleichgewicht vor ($a a_0 a_1 a_2$, Figur 99). Wenn man die Druckänderung bei anderer Temperatur vornimmt, so können sich die Erscheinungen modifizieren: es könnte z. B. die Durchschneidung mit einer der Flüssigkeitskurven aufhören, ehe der Vierphasendruck erreicht ist, indem eine kritische Berührung zwischen Flüssigkeitskurve und dem Flüssigkeitszweige der Dampfflüssig-

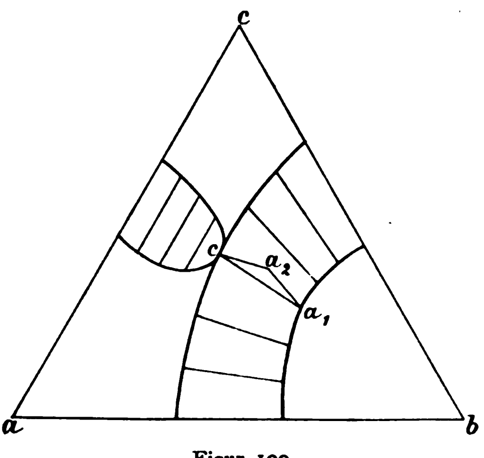
[1] M. BERTHELOT & E. JUNGFLEISCH, Ann. Chim. Phys. (4) 26. p. 417. 1872.

keitskurve stattfindet. Bei einer bestimmten Temperatur könnte diese Berührung gerade im Momente des Verschwindens des Dampfgebietes stattfinden: es würden dann in der Figur 99 beispielsweise die zwei flüssigen Phasen $a$ und $a_0$ zu-




Figur 98. Figur 99.

sammenfallen; nimmt man nun an, daß der Dampfpunkt $a_2$ während der gegenseitigen Annäherung dieser beiden flüssigen Phasen fortwährend bis auf den letzten Moment im innern des Dreieckes $a a_0 a_1$ liegen bleibt, so würde derselbe im Augenblicke des Verschwindens auf die gerade Linie $a_0 a_1$ fallen und es würde daher dort ein Maximumdampfdruck zum Vorschein kommen (p. 227). Zu dieser Annahme hat man aber kein Recht, wie wir bei der Betrachtung der analogen Erscheinungen bei binären Gemischen ausführlich dargetan haben (p. 170); es wird daher hier, wie dort, gewöhnlich das Maximum schon eher zum Vorschein kommen und der Dampfpunkt $a_2$ kommt in dem Momente außerhalb des Dreieckes $a a_0 a_1$ zu liegen (Figur 100).




Figur 100.

Schließlich wollen wir darauf hinweisen, daß eine kritische Temperatur sowohl bei Erniedrigung wie bei Erhöhung der Temperatur auftreten kann, gerade wie bei binären Gemischen.

Für das Vierphasengleichgewicht gilt die Gleichung

$$\frac{dp}{dt} = \frac{H}{V} = \frac{1}{t}\frac{W}{V},$$

wo $V$, $W$ und $H$ die Volum-, Wärme- und Entropieänderungen darstellen, welche bei der Umsetzung des Systems stattfinden: diese Gleichung braucht nicht speziell bewiesen zu werden, da sie ja aus allgemeinen thermodynamischen Gesetzen hervorgeht. Die entsprechende Vierphasenkurve im $p$, $t$-Diagramm ist der Dreiphasenkurve für binäre Gemische analog.

Endlich fügen wir noch die Bemerkung hinzu, daß die koexistierenden

ssigkeiten nicht immer bei niedriger Temperatur verschwinden und bisweilen s in das kritische Gebiet der Dampfphase bestehen bleiben: auf die sich dann gebenden Erscheinungen gehen wir aber nicht ein.

## Destillation von ternären Gemischen.

Es muß, wie vorher, zwischen Destillation bei konstantem Drucke und bei stanter Temperatur unterschieden werden, und es fragt sich, wie in beiden len der Gehalt und die Menge eines siedenden Gemisches bei der Destillation n ändern. Wir nehmen zunächst an, daß der Dampf ohne Rückkondensation geführt wird, da nur in diesem Falle, wie sich früher ergab, der Destillationsozeß mathematisch formuliert werden kann.

Es sei wieder der Gehalt der Flüssigkeit durch $x_1 y_1$ dargestellt; der sich s derselben entwickelnde Dampf hat dann fortwährend die Zusammensetzung r koexistierenden Phase $x_2 y_2$. Nimmt die Masse $m$ der Flüssigkeit mit $dm$, so ist offenbar:

$$x_2 dm = d(m x_1) = x_1 dm + m dx_1 \quad \text{und} \quad y_2 dm = d(m y_1) = y_1 dm + m dy_1.$$

oder anders geschrieben:

$$\frac{dm}{m} = \frac{dx_1}{x_2 - x_1} = \frac{dy_1}{y_2 - y_1} .$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist nur möglich, falls die Größen $x_2$ und $y_2$ in $x_1$ und $y_1$ ausgedrückt werden können: dieses ist der Fall, wenn der Dampf als verdünntes Gas betrachtet werden darf und die Destillation bei konstanter Temperatur geführt wird (p. 222), aber der einzige Fall, wo die Integration wirklich ausgeführt werden kann, ist der, wo die Funktionen $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ und $\frac{\partial \mu_1}{\partial y_1}$ als Konstanten betrachtet werden dürfen, also bei solchen Gemischen, deren Grenzkurven Gerade sind (p. 223).

Das Ergebnis der Integration der obigen Gleichung zwischen $dx_1$ und $dy_1$ ist dann folgendes:

$$x_1^{p_c - p_a} y_1^{p_a - p_b} (1 - x_1 - y_1)^{p_b - p_c} = K.$$ [1]

## Destillationskurven und Kondensationskurven.

Diese Gleichung ist offenbar diejenige einer Gruppe von Kurven in der $xy$-Ebene. Die Bedeutung derartiger Kurven läßt sich aus der allgemeinen obigen Differentialgleichung ersehen: dieselben haben nämlich in jedem ihrer Punkte die Richtung der von der flüssigen nach der mit ihr koexistierenden dampfförmigen Phase gezogenen Geraden; denkt man sich durch einen Punkt dieser Kurve den Flüssigkeitsast der zu der gewählten Temperatur und zu dem gegebenen Drucke zugehörigen Grenzkurve gezogen und dann den entsprechenden Dampfast der Figur zugefügt, so wird die im bestimmten Punkte an die Kurve angelegte Tangente den Dampfzweig der Grenzkurve in dem Punkte des koexistierenden Dampfes durchschneiden. Bei der Destillation wird die Flüssigkeit im Siedegefäß die Zustände auf einer solchen Kurve kontinuierlich durchlaufen; man kann sie deshalb nach SCHREINEMAKERS Destillationskurven nennen.

Ist die Gleichung dieser Kurve in einem speziellen Falle einmal gefunden, so kann man sich auch die Integration der Differentialgleichung zwischen $m$ und $x_1$ oder $y_1$ ausgeführt denken. Die Beziehung zwischen den allmählichen Ände-

[1] J. D. VAN DER WAALS, Kon. Ak. v. Wet. Amst. Juni 1902. p. 228.

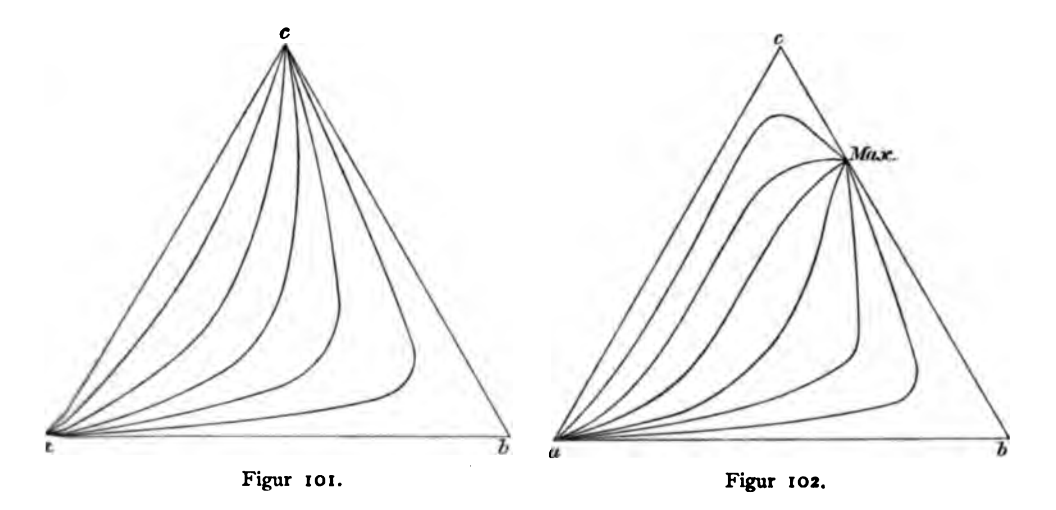
rungen des Druckes bei einer isothermen Destillation oder den Temperaturänderungen, falls der Druck konstant erhalten wird, ergibt sich aus den allgemeinen Differentialgleichungen zwischen $p$, $x_1$ und $y_1$ oder $t$, $x_1$ und $y_1$. Wir wollen noch darauf hinweisen, daß die analogen Kurven für die Dampfphasen in ähnlicher Weise hergeleitet werden können: dieselben könnten Kondensationskurven genannt werden und geben die Änderungen an, welche ein Dampfgemisch bei einer allmählichen Kondensation der in jedem Momente koexistierenden Flüssigkeit durchlaufen würde.

Die Figuren 101 bis 104 mögen in einigen speziellen Fällen von dem Verlaufe der Destillationskurven bei konstanter Temperatur eine Vorstellung geben; die erste bezieht sich auf den einfachsten Fall, wo kein Maximum vorkommt: der allgemeine Charakter der Kurven in diesem Falle kann also, wo nötig, mittels der obigen in einem speziellen Falle gültigen Gleichungen studiert werden.

Die weiteren Figuren beziehen sich auf Fälle mit einem Maximum. Die Figuren 101 bis 104 sollen zusammen mit den entsprechenden, die Grenzkurven darstellenden Figuren 82, 83, 84 und 86 studiert werden; behält man dann jedesmal die Lage und Richtung der geraden Verbindungslinien auf den Grenzkurven im Auge, so wird das Aussehen der Destillationskurven auch ohne Mühe verstanden werden.

## Verlauf einer Destillation.

Aus den Figuren kann nun unmittelbar der Verlauf einer Destillation ohne Rückkondensation, namentlich einer isothermen Destillation, auf welche sich die Figuren beziehen, abgelesen werden. Betrachten wir beispielsweise die Figur 101: alle Kurven fangen hier in einer Ecke des Dreieckes an und enden in einer anderen Ecke. Der Gehalt des flüssigen Gemisches im Gefäß bewegt

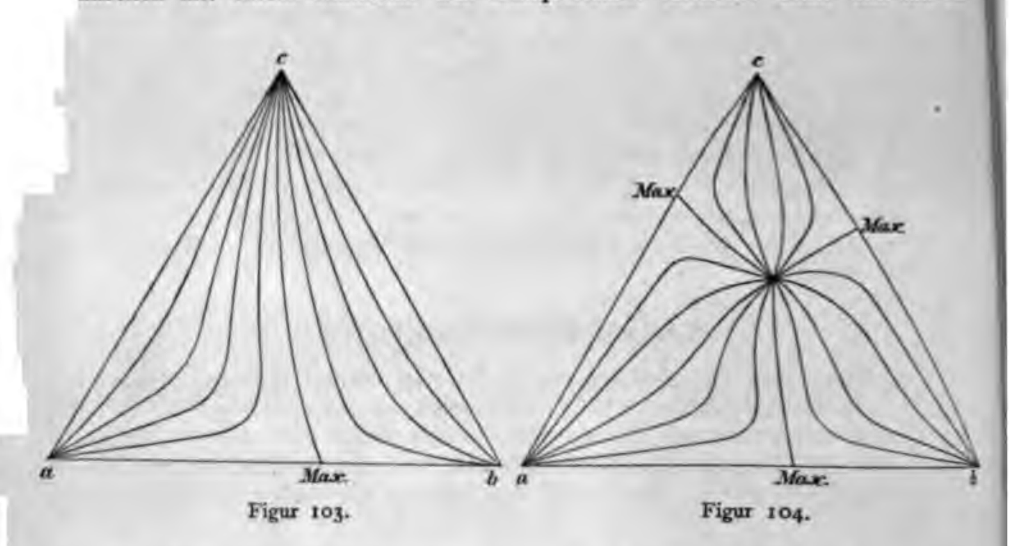


Figur 101. Figur 102.

sich während der isothermen Destillation immer nach Punkten von niedrigerem Drucke oder, wie man es auch ausdrücken kann, von dem Gehalte des koexistierenden Dampfe hinweg. Der letzte Tropfen des Gemisches muß also in diesem Falle aus der Substanz $a$ bestehen, welches auch die ursprüngliche Zusammensetzung gewesen sein mag. Fügt man also eine noch so kleine Menge einer dritten Substanz von niedrigem Dampfdrucke, d. h. von höherem Siedepunkte, einem binären Gemische zu, so wird sich der Rückstand bei der isothermen Destillation allmählich in seiner Zusammensetzung dieser reinen Substanz annähern.

Was den Rückstand anbetrifft, so unterscheidet sich der in der Figur 102 gestellte Fall nicht von dem vorigen: in der Figur 103 dagegen hängt die nze, der sich der Rückstand nähert, ganz von der ursprünglichen Zusammensetzung ab, wie die Kurven unmittelbar zu erkennen geben. Es gibt hier eine rve $c$ Max., welche das Dreieck in zwei gesonderte Hälften teilt: diese Kurve rbindet das Maximum auf der $ab$-Achse mit der flüchtigsten Komponente. In m Falle der Figur 104 besteht eine noch größere Mannigfaltigkeit.

Dieselben Figuren können auch zur Erläuterung der Destillation bei mischen mit einem Minimum des Dampfdruckes dienen: man hat sich nur




Figur 103.

Figur 104.

die Dampfäste und Flüssigkeitsäste der Grenzkurven verwechselt und die Destillationskurven dementsprechend in umgekehrter Richtung durchlaufen zu denken. Liegt also z. B. ein Minimumdampfdruck in der Mitte des Dreieckes, wie in der Figur 104, so wird sich der Rückstand bei der isothermen Destillation diesem Minimumgemische annähern müssen, welche ursprüngliche Zusammensetzung auch immer das ternäre Gemisch gehabt haben möge.

Da der Verlauf der Grenzkurven sich bisweilen erheblich mit der Temperatur ändert, so wird das auch für die Destillationskurven gelten, und die Destillation wird sich daher auch anders gestalten, je nachdem die Temperatur verschieden gewählt wird.

## Destillation bei konstantem Drucke.

Die Destillation bei konstantem Drucke kann in analoger Weise studiert werden: man braucht hierzu die Figuren, welche die Destillationskurven bei konstantem Drucke enthalten: der allgemeine Charakter derselben, wenigstens bei nicht zu hohem Drucke, ist demjenigen der isothermen Figuren sehr ähnlich und man kann also von denselben Figuren Gebrauch machen; die Destillationskurven werden in diesem Falle im Sinne einer steigenden Temperatur durchlaufen. Einem maximalen Dampfdrucke entspricht ein minimaler Siedepunkt und umgekehrt. Diese Andeutungen mögen genügen, um die Herleitung des Destillationsvorganges in den verschiedenen Fällen zu ermöglichen.

henden Dampf anbetrifft, ist derselbe in jedem Momente
gkeit im Gleichgewicht und durchläuft während
ationskurve. Die Zusammensetzung des Destillats

hängt natürlich von den Umständen ab und kann, wo nötig, in jedem bestimmten Falle aus der Menge und dem Gehalte der ursprünglichen Flüssigkeit und den nämlichen Größen für den Rückstand hergeleitet werden.

## Destillation heterogener Gemische.

Bei Gemischen, welche sich in zwei Flüssigkeiten spalten können, kann die Destillationskurve die konnodale Kurve der Flüssigkeitsgrenzkurve treffen: in diesem Momente muß sich der Rückstand in zwei Schichten zu spalten anfangen, und es werden dann Zustände des Dreiphasengleichgewichtes durchlaufen; es hängt dann aber von den Umständen ab, was bei fortgesetzter Destillation mit dem Rückstande geschehen wird: trifft die Destillationskurve die konnodale Kurve in einem Punkte, der den kritischen Punkten derselben nicht zu nahe liegt, so muß der Abführung des Dampfes zufolge die neugebildete Schicht allmählich zunehmen und die ursprüngliche Schicht verschwinden, bis schließlich der Rückstand wieder homogen ist; während dieser Periode ist der sich bildende Dampf natürlich mit den beiden Flüssigkeiten in Gleichgewicht, und sobald die eine Schicht verschwunden ist, ist der Dampf wieder mit der übrigbleibenden in Gleichgewicht.

Auf die Betrachtung weiterer Fälle wollen wir verzichten: es sei nur noch bemerkt, daß sich die drei Phasen bei der isothermen Destillation immer nach Punkten von niedrigem Drucke bewegen müssen und deshalb, z. B. falls es unter den Dreiphasengleichgewichten eines von minimalem Druck gibt, sie sich diesem Minimum nähern müssen.

## Spaltung von ternären Gemischen durch Destillation.

Betrachten wir noch einmal die Destillation bei konstantem Drucke und fragen wir, was der Einfluß einer Rückkondensation im Destillationsrohre sein wird. Es findet sich zunächst nirgends ein Maximum oder Minimum vor, wie in der Figur 101. Aus unseren ausführlichen, auf binäre Gemische sich beziehenden Betrachtungen geht hervor, daß infolge der teilweisen Kondensation im Rohre der übergehende Dampf in seiner Zusammensetzung der flüchtigsten Komponente *c* näher liegt als der Dampf über der Flüssigkeit. Der Dampf durchläuft nämlich beim Aufsteigen eine Reihe von Zuständen, welche annäherungsweise mit den Punkten der oben (p. 235) erwähnten Kondensationskurve übereinstimmen. Es werden nun aber die von der siedenden Flüssigkeit durchlaufenen Zustände nicht mehr durch die Destillationskurven dargestellt:[1] durch die Abfuhr eines an der Substanz *c* relativ reichen Gemisches bewegt sich die Zusammensetzung des Rückstandes allmählich nach anderen Destillationskurven, welche der *ab*-Achse immer näher kommen. In einem idealen Falle könnte die Komponente *c* in reinem Zustande abgeführt werden, bis dieselbe ganz aus der Flüssigkeit verschwunden ist; das Thermometer am oberen Ende des Rohres würde dabei fortwährend den Siedepunkt dieser Komponente angeben. Bei dieser Destillation bleibt das Verhältnis der beiden übrigen Komponenten *a* und *b* im siedenden Gemische unverändert, und dasselbe durchläuft also eine Reihe von Zuständen, welche in der Figur auf einer geraden Linie liegen, welche den Punkt *c* mit dem das ursprüngliche Gemisch bezeichnenden Punkte verbindet. Im Augenblicke, wo die Substanz *c* völlig abdestilliert ist, ist ein binäres Gemisch entsprechend einem Punkte auf der *ab*-Achse übrig geblieben; es fängt daher die zweite Komponente zu destillieren an und das Thermometer beginnt ihren Siedepunkt anzuzeigen, bis dieselbe ganz abdestilliert ist und nur noch die erste Substanz *a* zurückgeblieben ist.

---

[1] Dies ist von W. OSTWALD (Theor. Chemie II, 2. p. 993) übersehen worden: daraus ist z. B. der Fehlschluß entstanden, daß die Linie *cM* in der Figur 103 notwendig eine Gerade sein muß. F. A. H. SCHREINEMAKERS, Z. Physik. Chem. **43.** p. 671. 1903.

ıeoretisch ist also die vollständige Spaltung eines ternären Gemisches ıe Maximum oder Minimum durch Destillation möglich: praktisch ist natürlich , oben beschriebene ideale Destillationsvorgang nicht zu verwirklichen, aber -nn die Siedepunkte der Komponenten sehr verschieden sind und ein wirk- es Destillationsrohr verwendet wird, wird auch die Annäherung an denselben sehr große sein können und wird sich die Destillation in der einfachen praktisch anwenden lassen. In anderen Fällen kann man sich der -e der Fraktionierung bedienen, gerade wie bei binären Gemischen.[1]

Ähnliche Betrachtungen über den Einfluß der Kondensation im Destillations- e lassen sich auf Fälle mit maximalen oder minimalen Siedepunkten an- ıden: wir wollen nur letzteren Fall ins Auge fassen. Die Minimumgemische n nur wieder als additionelle einheitliche Substanzen aufgefaßt zu werden. ..ı ersteren Falle folgt der Dampf in seiner Zusammensetzung beim Auf- ,en so ungefähr dem Laufe einer Kondensationskurve und bewegt sich auf Substanz oder das Gemisch vom niedrigsten Siedepunkte zu: im idealen destilliert dieselbe oder dasselbe ab. Alles übrige fließt in das Siedegefäß ırück und die Zusammensetzung der Flüssigkeit durchläuft demzufolge eine Ge- ade, welche die Zusammensetzung des ursprünglichen Gemisches mit derjenigen ler überdestillierenden Substanz verbindet. Dieselbe schneidet im allgemeinen ine der Achsen, und es bleibt dann wieder ein binäres Gemisch im Gefäß übrig. : die destillierende Substanz nicht eine der drei Komponenten, sondern ein ıäres oder ternäres Minimumgemisch, so kann in einem speziellen Falle die rade durch eine der Ecken des Dreieckes gehen und es wird dann der Rück- ınd aus der bezüglichen reinen Komponente bestehen.

## Anwendung für die Spaltung binärer Gemische.[2]

Man hat diese Eigenschaften von ternären Gemischen verwendet, um in sonderen Fällen aus einem binären Gemische eine Komponente durch Destil- tion abzuscheiden. Betrachten wir beispielsweise ein Gemisch von Äthylalkohol und Wasser: wir wissen, daß sich daraus der Alkohol durch Destillation nicht gewinnen läßt, weil die Differenz der Siedepunkte von Minimumgemisch und von Alkohol selbst zu klein ist: die Destillation ergibt nur höchstens Wasser und das Minimumgemisch. Fügt man nun aber letzterem Gemische etwas Benzol hinzu, welche Substanz sowohl mit Alkohol wie mit Wasser ein Minimumgemisch und mit beiden zusammen ein ternäres Minimumgemisch bildet, so kann das Wasser aus dem Gemische herausdestilliert werden. Das ternäre Gemisch hat den niedrigsten Siedepunkt und destilliert also zuerst ab: hat nun das ursprüngliche Gemisch die richtige Zusammensetzung, d. h. ist die richtige Menge von Benzol zugefügt worden und liegt der zugehörige Punkt für dasselbe auf der Geraden, welche das Minimumgemisch mit dem Alkohol verbindet, so wird der Alkohol in reinem Zustande im Gefäße zurückbleiben. Diese Möglichkeit hängt davon ab, daß die beiden Siedepunkte jetzt viel weiter auseinander liegen; in der Praxis ist der Vorgang wieder nicht ganz so scharf, wie wir denselben beschrieben haben, und muß man also die dritte Substanz in etwas anderer Menge zufügen, damit der Erfolg der Destillation möglichst günstig und alles Wasser entfernt wird; für die Details vergleiche man die Arbeit von Young. Auf andere Fälle, z. B. wo sich nur Minima auf den Achsen und nicht im Dreiecke selbst vorfinden, gehen wir nicht ein, da die Behandlung sich nicht wesentlich von der obigen unterscheidet.

[1] S. Young, Fractional Distillation, Macmillan. 1903. p. 128 ff., 193 ff. — [2] S. Young, Fractional Distillation, Macmillan. 1903. p. 231 ff.

# Namenregister.

HANDBUCH DER

ANGEWANDTEN PHYSIKALISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

PROF. DR. G. BREDIG

BAND III



# MASCHINENKUNDE FÜR CHEMIKER

## EIN LEHR- UND HANDBUCH
FÜR STUDIERENDE UND PRAKTIKER

VON

**ALBRECHT VON IHERING**

KAISERL. REGIERUNGSRAT
MITGLIED DES KAISERL. PATENTAMTES
DOZENT AN DER KÖNIGL. FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU BERLIN

MIT 352 ABBILDUNGEN UND 7 TAFELN



LEIPZIG 1906
VERLAG VON JOHANN AMBROS[illegible] BARTH

... vermögend, das alles klar an dem Leser vorüber, auch Überraschungen ... nicht versäumt werden sollen. Muß der Referent jetzt noch versichern, daß die ... auch in den Händen der übrigen Leser sein sollte?

**EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen.** 3., völlig umgearbeitete Auflage. [... 68 Abbildungen.] 1904. M. ...

**Chemiker-Zeitung:** Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen ... gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung ... systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskursus zu bringen, welcher ... wesentlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt ... Die Darstellung ... klar und läßt überall erkennen, daß der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu ... hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist. Wir wünschen dem Werkchen eine ... überzeugt, daß kein Chemiker und Physiker es unbefriedigt aus der Hand legen wird.

**ELBS, KARL, Die Akkumulatoren.** Eine gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirk... und Behandlung. 3. Auflage. [48 Seiten mit 3 Figuren.] 1901.

Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prin... sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung. Es wendet sich nicht nur an Chem... dern ebenso an Physiologen, Gymnasial- und Mittelschullehrer, Ärzte und Zahnärzte, wel... schlimme Erfahrungen mit Akkumulatoren machen.

**FOERSTER, FRITZ, Elektrochemie wässeriger Lösungen.** [XVII, 507 Seiten mi... 1905. M. 2...

Dieses Buch bildet zugleich den ersten Band des im Erscheinen begriffenen Handb... physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abegg, Dr. ... Dr. H. Danneel usw., herausgegeben von Prof. Dr. Gg. Bredig in Heidelberg.

**GIBBS, J. Willard, Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik,** entwickelt be... auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik. Deutsch bearbeitet vo... [XI, 216 Seiten.] 1905. M. 10...

Das letzte Werk des jüngst verstorbenen amerikanischen Physikers wird hiermit dem ... einer guten Übersetzung geboten. Es ist der erste Versuch, die statistischen und die Wahrschein... in der Mechanik, wie sie auf verschiedenen Gebieten der Physik, namentlich aber in der kinet... behilflich sind, unabhängig von ihrem Anwendungsgebiet auf sicherer Grundlage mathematisch...

**Handbuch der Physik.** 2. Auflage. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fach... geben von Prof. Dr. A. Winkelmann in Jena. Lex. 8⁰.

Von dem als Nachschlagewerk bekannten und geschätzten Handbuch ha... einer neuen, 2. Auflage rascher angezeigt werden, als bei Abschluß der 1. Auf... angenommen worden war, ein Beweis, daß die Grundgedanken, nach dem... stattgefunden hat, richtige waren.

Infolge der lebhaften Entwickelung auf vielen Gebieten der Physik wird... Werkes erweitert, so daß die 2. Auflage in 6 Bänden erscheinen soll und zw... ordnung: Band I: Allgemeine Physik — Band II: Akustik — Band III: W... und V: Elektrizität und Magnetismus — Band VI: Optik.

Die Erscheinungsfolge der einzelnen Bände ist nicht an die Bandzahl geknüpf...

Band III: **Wärme.** 1. Halbband [VIII, 536 Seiten mit 109 Abbildungen.] ...

## Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

**[...]SCH, A., Grundriß der Stereochemie.** 2. vermehrte und verbesserte Auflage. [VIII, 188 S.] [...]4. M. 5.60; geb. M. 6.40.

[...] Trotz wesentlicher Erweiterung hat diese 2. Auflage den Charakter eines Grundrisses durchweg gewahrt. Bei [...] nach möglichster Konzentration des Inhaltes sind alle Detailangaben vermieden und die Literaturnachweise [...] notwendigste beschränkt worden. Für die Brauchbarkeit des Buches spricht neben dem Erfordernis einer [...]flage der Umstand, daß das Buch sowohl eine französische Bearbeitung als auch eine Übersetzung ins Eng[...] und Russische gefunden hat.

---

**[...]ANN, K., Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Er[...]nis.** Zweite Aufl. [76 Seiten.] 1904. M. 2.—.

**Elektrochemische Zeitschrift:** Wenn es der Verfasser unternommen hat, durch vorliegendes Werk die Kennt[...] den radioaktiven Stoffen und ihren Wirkungen auch in den Kreisen zu verbreiten, die diesem Gebiete [...]gestanden, so hat er sich damit sicherlich eine sehr verdienstvolle Aufgabe gestellt. Das Werk enthält einen [...] Überblick über unser gesamtes Wissen von den Erscheinungen der Radioaktivität und zwar in kurzer, [...]er Darstellung. Trotz dieser Kürze wird es jedoch auch für denjenigen von Nutzen sein, der sich eingehend [...] vorliegende Gebiet unterrichten will, oder der es durch eigene Forschungen weiter auszubauen gedenkt.

---

**[...] für praktische Chemie**, begründet von Erdmann, fortgeführt von Kolbe, herausgegeben [...]E. v. Meyer. Jährlich 24 Hefte, in 2 Bänden (Bd. 73 und 74 im Jahre 1906). M. 24.—.

[...]urch Nachdruck der vergriffenen Jahrgänge 1870—75 kann die neue Folge Bd. 1 bis 50 (1870 bis 1894) in [...]nigen Expl. wieder komplett abgegeben werden.

---

**[...]J. J. van, Lehrbuch der mathematischen Chemie.** Mit einer Einleitung von Professor H. W. [...]huis-Roozeboom. 8°. [IX, 224 S. mit 28 Figuren.] 1901. M. 7.—; geb. M. 8.—.

Hiermit empfehle ich das Buch allen denjenigen, die etwas tiefer in die thermodynamische Behandlung der [...]hemischen Probleme eindringen wollen. Mögen darin nach qualitativer Seite bis zu einem gewissen Punkt auch [...]hematische Behandlung noch vielerlei Resultate zu gewinnen sein — das Bedürfnis nach tieferem Eindringen [...] quantitativen Seite hin, zumal bei größeren Konzentrationen, macht sich bereits mehrfach bemerkbar, und [...] Richtung ist nur auf dem in diesem Buche betretenen Wege Aussicht auf bedeutende Erfolge. B.-R.

---

**[...]BURG's Handwörterbuch der Chemie.** Unter Mitwirkung von hervorragenden Fachgelehrten [...]usgegeben. 13 Bände und Generalregister. Mit Holzschnitten und Tafeln. Lex.-8. 1883 bis [...]6. M. 220.—; geb. M. 250.—; herabgesetzt auf M. 90.—; in Halbfranz geb. M. 118.—.

---

**[...], E., Erkenntnis und Irrtum.** Skizzen zur Psychologie der Forschung. [VIII, 461 S. mit [...] Abbildungen.] 1905. M. 10.—, geb. M. 11.—.

**Die Zeit:** Was das Buch dem gebildeten Leser wertvoll und unentbehrlich macht, ist vor allem die Tatsache, [...]er typische Repräsentant des modernen naturwissenschaftlichen Denkens ist, das sich nicht innerhalb der [...] Spezialforschung einnistet, sondern einen Teil jener Domäne übernimmt, die früher ausschließlich von [...]ophen bearbeitet wurde, wie Erkenntnispsychologie, Ethik, Ästhetik, Soziologie. — Machs Werke sind weder [...]ein gedacht, noch in Hieroglyphen geschrieben. Es gibt überall nur große Gesichtspunkte und gerade [...] Nirgends begegnen wir dem kleinlichen Mönchsgezänke der Zunft, der Schadenfreude am Entdecken [...] Fehler, der übermütigen Tendenz des Besserwissens oder niedriger Rachsucht wegen ungünstiger Kritik [...] gegenteilige Meinungen bekämpft werden, geschieht dies mit Ruhe und Noblesse der Gesinnung.

---

**[...] E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen.** 3. Aufl. [XII, 403 Seiten mit 50 Abbildungen.] [...]3. M. 6.—; geb. M. 6.80.

**Naturwissenschaftliche Wochenschrift:** Die geistreichen Vorträge des trefflichen Gelehrten gehören zu dem [...]sten, was die Literatur in diesem Genre besitzt. Sie stehen auf derselben Stufe, wie etwa Helmholtz' Vorträge.

---

**[...], Geheimrat Prof. Dr. Ernst von, Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren.** Ein Gedenkblatt [...] seinem 100. Geburtstage. [16 Seiten mit Jugendbildnis.] 1903. M. —.60.

---

**[...] Dr. ROBERT, Die Synthese der Azofarbstoffe** auf Grund eines symbolischen Systems unter [...]ücksichtigung der Deutschen Patentschriften Nr. 1—140000 der Klassen 8, 12 und 22, des[...]ben anderer Quellen. [XXVIII, 528 Seiten.] 1904. M. 30.—; geb. M. 32.—.

Das Werk ist mit der Absicht geschrieben, denjenigen, welche sich mit der Synthese von Azofarben be[...] wollen, ein wissenschaftlicher und technischer Ratgeber zu sein. Das Werk soll es vor allem ermöglichen, [...] dasjenige in kurzer Zeit zu orientieren, was bis jetzt auf dem Gebiete der Azofarbstoffabrikation erreicht ist.

**[...]Zeitschr. f. angew. Chemie:** . . . es verdient der bewunderungswürdige Fleiß, mit dem das ungeheuere Material [...] vom Verf. bevorzugten Gesichtspunkten geordnet wurde, in hohem Maße Anerkennung. . . . Das Paul'sche [...] denjenigen, die mit den Azostoffen und ihrer Darstellung schon etwas vertrauter sind und sich deshalb vor [...]gehenden Studium des Paul'schen Systems nicht scheuen, insbesondere also für alle Farbenchemiker, [...]chlagewerk in dem vom Verf. gedachten Sinne sicherlich nicht ohne Wert und Nutzen sein. Bucherer.

---

**[...]NER—RICHTER, Die Probierkunst mit dem Lötrohre** oder vollständige Anleitung zu qualitativen [...] quantitativen Lötrohr-Untersuchungen. 6. Auflage gänzlich umgearbeitet von Professor [...] Kolbeck. [XVI, 488 Seiten mit 72 Abbildungen.] 1897. M. 10.—; geb. M. 11.—.

**[...]Chem. Ind.:** Das vorliegende Buch ist für jeden Chemiker, der in der Praxis mit Mineraluntersuchungen zu [...] ein ganz vorzügliches Lehr- und Nachschlagebuch, das bei sachgemäßer Befolgung der gegebenen A[...] erfolgreiches Arbeiten gewährleistet.

---

**[...]NDORFF's Biographisch-literarisches Handwörterbuch** zur Geschichte der exakten Wissensch[...] [...]altend Nachweisungen über Lebensverhältnisse u. Leistungen von Mathematikern, Astro[...] [...]ikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen usw. aller Völker und [...] [...]ände (bis 1904 reichend). M. 157.—; geb. [...]

[...]ber den Nutzen des Werkes ist kaum etwas hinzuzufügen nötig. Nicht nur wer in eine[...] [...]aften selbst arbeitet, sondern auch wer sich historisch orientieren will, wird es als ein [...]

Höhere Mathematik, II. Teil. [VIII, 622 Seiten mit 94 Fig. und [illegible]

**Zeitschr. f. physikal. Chemie:** Man findet die Darstellung überall angemessen [illegible] und so wird der Jünger, der sich diesen [illegible] der halbvergessenen Schulzeit [illegible] Schwierigkeiten erfüllten Hallen, der Not gehorchend, nicht dem eignen Trieb, zu nähern [illegible] von der Unmittelbarkeit, mit der er geführt wird.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß das bewährte Werk sich auch [illegible] als ein zuverlässiger und verhältnismäßig bequemer Führer bewähren und [illegible]

---

**SODDY, M. A., FREDERICK, Die Radioaktivität** vom Standpunkte der Desaggregations[illegible] dargestellt. Übersetzt von **Prof. G. Siebert.** [VI, 216 S., mit 38 Abbildungen.] M. 5.6[illegible]

Der Verfasser hat hier eine zusammenhängende Darstellung der bemerkenswerten [illegible] gegeben, welche Becquerel's bekannte Entdeckung zur Folge hatte. Das Buch ist [illegible] solchen, die sich im allgemeinen für den Gegenstand interessieren die Hauptargumente [illegible] wesentlichen Daten vorzuführen, durch welche man die Resultate erzielt hat, es dient auch als [illegible] ausführlicherer Werke, sowie der Originalabhandlungen von Curie, Rutherford etc.

---

**SPAETH, EDUARD, Die chemische und mikroskopische Untersuchung des Harnes.** [illegible] Gebrauche für Ärzte, Apotheker, Chemiker und Studierende. 2. neubearbeitete [illegible] 532 Seiten mit 75 in den Text gedruckten Abbildungen und 1 (farbigen) Spek[illegible] M. 10.—[illegible]

**Pharmazeutische Zeitung:** Lange Zeit hat die Anleitung zur Analyse des Harns [illegible] in der Wertschätzung unserer Leser die erste Stelle eingenommen. Das schöne Werk hat [illegible] kurrenz erhalten und dürfte durch die heute vorliegende zweite Auflage des Spaeth'schen [illegible] sein, zumal das letztere nach jeder Richtung hin vermehrt und verbessert worden ist. [illegible] möglicher Weise Auskunft über alle technischen und wissenschaftlichen Fragen der Harn[illegible] Sinne des Wortes.

---

**TAMMANN, GUSTAV, Kristallisieren und Schmelzen.** Ein Beitrag zur Lehre der [illegible] Aggregatzustandes. 8°. [X, 348 S. mit 88 Abb.] 1903. M. 8.—[illegible]

**Zeitschrift für Elektrochemie:** Veröffentlichte und unveröffentlichte Früchte [illegible] Arbeiten vereint das vorliegende Werk mit neuen originalen Gedanken zu einem stattlichen [illegible] namentlich von dem Studium eines Parameters beim Übergang der beiden Aggregatzustände, [illegible] lichen Leben wenig beachtet wird, nämlich des Druckes, der in bedeutsamem Maße nur [illegible] perimentierkunst variierbar ist. Derartige Untersuchungen haben den Verf. zu einer neuen [illegible] der Gleichgewichtskurven geführt, welche den Übergang von kristallisierten (anisotropen) zu [illegible] amorphfesten) Körper darstellen.

---

**THOMSEN, JULIUS (Kopenhagen), Thermochemische Untersuchungen.** 4 Bände. 8° [illegible]

I. Band. Neutralisation und verwandte Phänomene. 8°. [XII, 450 Seiten mit 3 [illegible] Tafeln.] 1882.

II. Band. Metalloide. 8°. [XIV, 506 Seiten mit 1 lithographischen Tafel.] 18[illegible]

III. Band. Wässrige Lösung und Hydratbildung. Metalle. 8°. [XVI, 578 [illegible] Tafeln.] 1883.

IV. Band. Organische Verbindungen. Mit Hauptregister über alle vier Bände [illegible] mit 1 lithographischen Tafel.] 1886.

**Biedermanns chem.-techn. Jahrbuch:** In diesem großen Werke hat einer der [illegible] Forscher die Früchte seines mehr als 30jährigen Schaffens niedergelegt. Was diese Arbeiten [illegible] ausschließlichen Wert an sich, besonders wichtig macht, ist, daß sie nach einem [illegible]

